

**ZUM ANODISCHEN VERHALTEN VON ZIRKONIUM
IN SAUREN LÖSUNGEN IN POTENTIALBEREICHEN MIT
PASSIVITÄT UND LOCHFRASS-KORROSION**

von

Werner Beyer

aus

Wahlitz



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUM ANODISCHEN VERHALTEN VON ZIRKONIUM IN SAUREN LÖSUNGEN IN POTENTIALBEREICHEN MIT PASSIVITÄT UND LOCHFRASS-KORROSION

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Werner Beyer
aus
Wahlitz

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 13. April 1976

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. H. Remmert

Erstberichterstatte: Prof. Dr. H. Göhr

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. W. Jaenicke

Diese Arbeit wurde in der Abteilung Elektrochemie
des Instituts für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg in den
Jahren 1971 bis 1975 durchgeführt.

Mein ganz besonderer Dank gilt
Herrn Prof. Dr. Hermann Göhr für die Themastellung
sowie für klärende und problematisierende Gespräche.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch
Herrn Glasbläsermeister Erwin Ibl für die gewissen-
hafte Anfertigung der zahlreichen Glasteile und
Herrn Werkstattmeister Ernst Wallner für die exakte
Ausführung der mechanischen Arbeiten.

Zusammenfassung	1
1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Experimentelles	
2.1 Materialien	6
2.2 Meßzellengefäß	6
2.3 Versuchselektrode	8
2.4 Bezugsselektrode	8
2.5 Kurzschluß- und Belüftungszelle	9
2.6 Elektronische Meßgeräte	11
2.7 Prinzip der Impedanzmessung	11
2.8 Funktionsweise der Impedanz-Meßapparatur	12
2.9 Auswertung der Impedanz-Spektren	13
2.10 Analytisches	14
3. Zum elektrochemischen Verhalten der passiven Zirkonium-Elektrode	
3.1 Zum Ruhepotential	17
3.2 Über elektrochemisch wirksame Gase an der passiven Zirkonium-Oberfläche	20
3.3 Messungen des Kurzschlußstromes an Kurzschluß- und Belüftungszellen	21
3.4 Strom-Spannungskurve des Zirkoniums	25
3.5 Messungen bei galvanostatischen Ein- und Ausschalten anodischer Ströme	27
4. Bedingungen der anodischen Aktivierung des Zirkoniums	
4.1 Strom-Spannungskurven in Lösungen mit anodischer Aktivierung	29

4.2	Strom-Spannungskurve des Zirkoniums in HF-haltigen Lösungen	32
5.	Untersuchungen zur Lochfraßkorrosion	
5.1	Die Beschaffenheit der Zirkoniumelektrode nach anodischer Aktivierung	34
5.2	Untersuchung der Homogenität der Oberfläche durch elektrolytische Metallabscheidungen auf passiven Zirkonium	37
5.3	Kupfer-Zementation auf Zirkoniumblechen	43
5.4	Über die kathodische Wasserstoffentwicklung an der passiven Zr-Oberfläche	45
5.5	Galvanostatisches Einschalten anodischer Ströme	46
5.6	Galvanostatische Ersteinschaltmessung	49
5.7	Galvanodynamische Messungen	49
6.	Untersuchungen der Prozesse beim Lochfraß	
6.1	Zur Frage der elektrochemischen Wertigkeit des anodischen Lösungsprozesses	52
6.2	Folgereaktionen der anodischen Metallauflösung	53
6.3	Über das Auftreten von Chloridionen in Chlorat(VII)-Lösungen	53
6.4	Konsequenzen der Chlorat(VII)-Reduktion	55
6.5	Über das Auftreten von Chlorgas an der Zr-Anode in Chlorat(VII)- und Chlorat(V)-Lösungen	56
6.6	Wasserstoffentwicklung an der Zr-Anode	57
6.7	Zur Frage einer Ausfällung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$	59
7.	Repassivierung	
7.1	Ausschaltmessungen bei hohen anodischen Strömen	63
7.2	Über die Potential-Zeitkurven der Ausschaltmessungen	65

7.3	Ausschaltmessungen bei niedrigen anodischen Strömen	66
8.	Das dynamische Verhalten von passiven und aktiven Zr aufgrund von Impedanz-Spektren	
8.1	Abhängigkeit der Impedanz der passiven Zr-Elektrode von der Passivschichtdicke	68
8.2	Abhängigkeit der Impedanz der passiven Zr-Elektrode vom Ausmaß vorheriger Lochfraßkorrosion	73
8.3	Impedanz-Spektren einer stark korrodierten repassiven Zr-Elektrode bei verschiedenen Elektrodenpotentialen	77
8.4	Impedanzverhalten der aktiven Zr-Elektrode in Abhängigkeit vom Korrosionsstrom	78
8.5	Deutung der Impedanz-Spektren von teilweise aktiven Zr-Oberflächen in 1n HClO_4 -Lösung	81
8.6	Deutung der Impedanz-Spektren von teilweise aktiven Zr-Oberflächen in 1n HCl -Lösung	89
9.	Versuch einer Deutung des Initialvorganges der Lochfraßkorrosion des Zirkoniums in HClO_4 - bzw. HClO_3 -Lösung	93
	Liste der verwendeten Symbole	97
	Literaturverzeichnis	99

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der anodischen Korrosion von Zirkonium in sauren Chlorat(VII)-, Chlorat(V)- und Halogenid-Lösungen.

Im Zusammenspiel elektrochemischer und chemischer Reaktionen wird das Metall in diesen Lösungen durch Lochfraß angegriffen. Dieser erfolgt oberhalb eines Elektrodenpotentials, das wesentlich höher ist als die Ruhepotentiale des passiven Metalls, die in allen wäßrigen Lösungen den Charakter eines Mischpotentials haben.

Der Lochfraß beginnt in präformierten Poren in der Deckschichtoberfläche. Sie haben einen Durchmesser von ca. 200 Å und sind unregelmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt; ihre Anzahl ist von der Größenordnung $10^5/\text{cm}^2$.

Die Passivschicht in den Poren zeigt eine gewisse Elektronenleitfähigkeit, an ihr wird kathodisch Wasserstoff entwickelt mit einer Überspannung, die ähnlich ist der des Quecksilbers. Aus Metallsalzlösungen kann Metall (z.B. Cu) kathodisch nur an diesen Poren abgeschieden werden.

Der Lochfraß führt zu stark zerklüfteten, kavernenartigen Aushöhlungen, die unter der Passivschicht sich ausbreiten. Die Kavernen sind mit einem äußerst feinem passiven Zr-Pulver lose ausgefüllt. Im trockenem Zustand ist dieses Pulver pyrophor.

Die übrige Passivschicht ist sehr stabil und wird weder elektrochemisch reduziert noch bei den Lochfraßpotentialen oxidiert.

Die Lochfraßkorrosion des Zr in 1n HClO_4 - und in 1n HClO_3 -Lösung erfolgt bei einem Elektrodenpotential von $E_L = 1,34 \text{ V}$, in 1n HCl -Lösung bei $E_L = 0,38 \text{ V}$.

Bei der aktiven Lochfraßkorrosion des Zirkoniums in diesen Lösungen entstehen primär zweiwertige Zr-Ionen als instabiles Oxydationsprodukt:



Die Zr(II)-Ionen reagieren schnell in parallelen Reaktionen mit den eigenen Spezies und Lösungsbestandteilen ab. Die Hauptreaktion ist hierbei die Disproportionierungsreaktion:



Über mehrere Zwischenstufen erfolgt Chloridbildung:



Außerdem entsteht Wasserstoff durch



Anodische Oxydation oder direkte Auflösung unter Bildung von Zr(IV)-Ionen findet nicht statt:



Parallel zum Metallionendurchtritt erfolgt eine elektrochemische Oxydation der aus Chlorat(VII)- bzw. Chlorat(V)-Ionen entstandenen Chloridionen:



Die Untersuchungsmethoden waren: potentiodynamische- und galvanodynamische Messungen, potentiodynamische- und galvanodynamische Ein- und Ausschaltmessungen, Messungen von "Impedanz-Spektren", lichtmikroskopische- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie chemisch-analytische Bestimmungen.

1. Einleitung und Problemstellung

Das Zirkonium - ein Übergangsmetall der IV. Nebengruppe - verhält sich trotz seiner hohen Korrosionsaffinität gegenüber vielen wäßrigen Lösungen wie ein Edelmetall. Dieses Verhalten bedeutet, daß das Metall im Kontakt mit diesen Medien der Korrosion eine starke Hemmung entgegengesetzt. Dies ist nur möglich, wenn eine zusammenhängende Schicht sehr geringer Ionenleitfähigkeit auf dem Metall gebildet wird, die die metallische Phase von der Elektrolytlösung trennt und somit den elektrochemischen Angriff verhindert. Meistens liegen in solchen Fällen oxidische oder hydroxidische Schichten vor.

Die auf dem Zirkonium aufwachsende Passivschicht ist das ZrO_2 , das wahrscheinlich das Gleichgewichtsoxid im Kontakt mit Wasser ist. Bereits A. Güntherschulze und H. Betz [1] weisen darauf hin, daß die auf dem Zirkonium vorhandene bzw. durch anodische Formierung in geeigneten Elektrolytlösungen erzeugte Schutzschicht aus ZrO_2 besteht. Eine Bedeckung mit Hydroxid schließen sie aufgrund des Bildungsmechanismus dieser Schicht aus. Neuere Untersuchungen bestätigen diesen Befund [2-4]. Über mögliche Reaktionen, die zu diesen stabilen Zustand des Metalls führen und über die thermodynamischen Daten des Systems $\text{Zr}/\text{H}_2\text{O}$ wurde ausführlich von E. Kalsch [5], H. Göhr und E. Kalsch [6], sowie M. Gasikalovic [7], und M. Pourbaix [8], berichtet.

Welche Reaktionen nun tatsächlich das Gleichgewichtsoxid aufbaut, hängt selbstverständlich von auftretenden kinetischen Hemmungen der betreffenden Elektrodenreaktion ab. Am wahrscheinlichsten ist, daß die stabile, dicht auf das Metall aufgewachsene Schicht durch die direkte Reaktion (1) bzw. über eine oxidische Zwischenstufe (2 und 3) des Zr mit Wasser bzw. Hydroxylionen entstehen kann. Die Reaktionen im nachfolgenden Bild (Abb. 1) sind für saure Reaktionen formuliert.

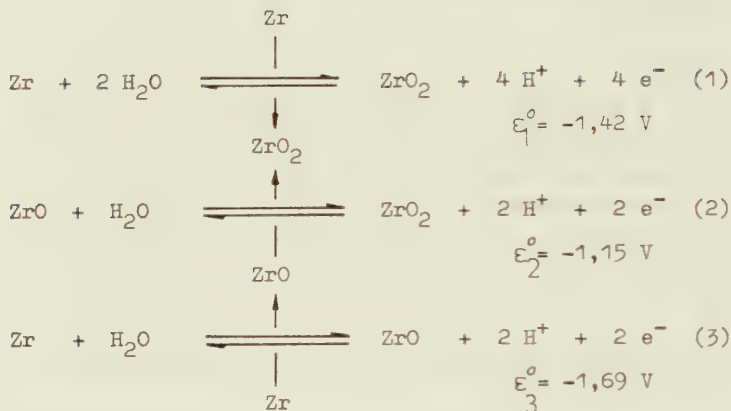


Abb. 1: Mögliche Reaktionen zur Bildung von ZrO_2 im System $\text{Zr}/\text{H}_2\text{O}$

Die Verwendbarkeit des Zirkoniums und seiner Legierungen im Apparatebau und als Konstruktionsmaterial vornehmlich in der Kerntechnik beruht letzten Endes auf dieser Passivschicht. Sie zeichnet das Material durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren und Alkalien als viele andere Metalle und Legierungen aus.

Das sehr niedrige Bildungspotential des stabilen ZrO_2 impliziert, daß z.B. bei mechanischer Verletzung der Schutzschicht in wäßriger Lösung eine spontane Ausheilung erfolgt, wie z.B. Schabversuche von E. Kalsch [5] zeigen. Dies trifft allerdings dann nicht zu, wenn so hohe Potentiale angelegt sind, daß andere elektrochemische Reaktionen mit Elektrolytbestandteilen unter Metallauflösung eintreten können.

In Lösungen von Halogeniden und Chlorat(VII)-Ionen ausreichender Konzentration geht das Zirkonium oberhalb bestimmter Elektrodenpotentiale vom passiven in einen aktiven Zustand starker Metallauflösung über [5] . Ziel dieser Arbeit soll sein, einen Beitrag zur Kenntnis der Initialvorgänge mit der anschließenden raschen anodischen Auflösung des Zirkoniums zu liefern und die bei diesen Vorgängen ablaufenden elektrochemischen und chemischen Reaktionen aufzuklären.

2. Experimentelles

2.1 Materialien

Für die Versuche wurde polykristallines Zirkonium der Fa. Heraeus der Reinheit 99,5 % verwendet. Der Hersteller gibt folgende Richtanalyse an:

Element	Al	B	Cl	Cr	Ca	Se	Hf	Mn	Ni	N
ppm	56	0,3	0,25	133	5	677	81	204	30	18
				O	Pb	Si	Ti	V		
				852	30	36	30	20		

Die Untersuchungslösungen wurden mit Präparaten der Reinheit p.a. und doppelt destillierten Wasser hergestellt.

Bei Untersuchungen unter Sauerstoffausschluß wurde mit nachgereinigten Stickstoff bzw. Wasserstoff gespült. Um Konzentrationsänderungen der Untersuchungslösungen während der Gasspülung zu vermeiden, wurde das Gas vor Eintritt in das Elektrolysegefäß mit Wasser durch Waschung mit Untersuchungslösung gesättigt.

Zur Metallabscheidung auf Zirkonium wurden verwendet für Quecksilber: 10 %ige $K_2 Hg(CN)_6$ -Lösung [9]

Kupfer: Oettelsche Lösung [10]

Platin: Platinierungslösung [11]

2.2 Meßzellengefäß

Die Konstruktion des temperierbaren Meßzellengefäßes ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die in den Doppelmantel eingearbeitete Normschliffhülse (NS 19) nimmt die in einem PVC-Konus eingezossene Versuchselektrode auf. In den zentralen

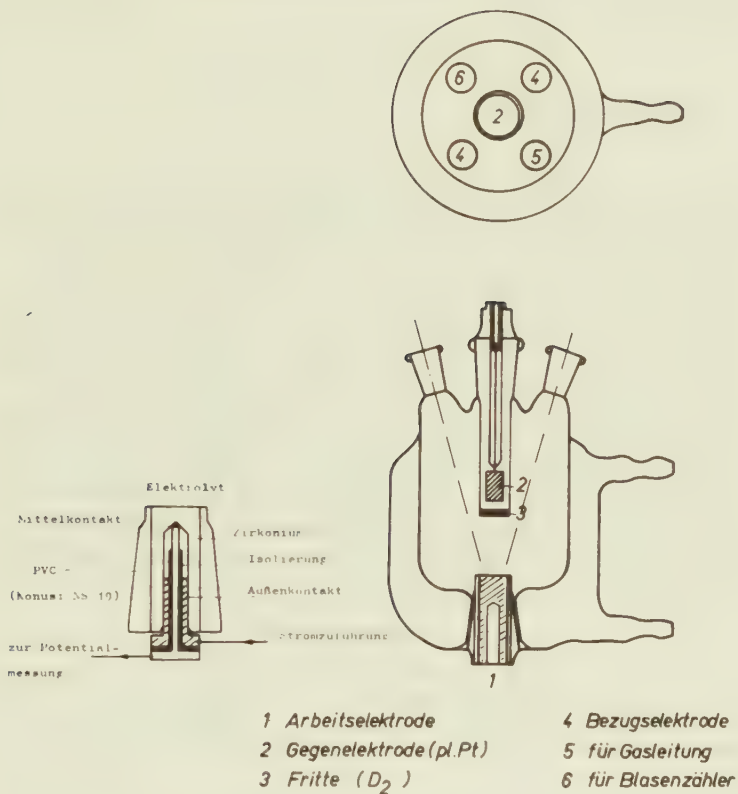


Abb. 2: Elektrochemische Meßanordnung

Schliff (NS 14) am Zellenkopf wird die mit einer Fritte gegen die Lösung abgeschlossene Gegenelektrode aus platinisiertem Platin eingesetzt. Vier weitere Schliffhülsen (NS 10) nehmen die beiden Luggin-Kapillaren, die die Verbindung zu zwei Bezugselektroden herstellen, sowie je ein

Gaseinleitungsröhrchen und eine Gas-Rückdiffusionssperre (Blasenzähler) auf.

2.3 Versuchselektrode

Ein Zirkoniumstab von $0,72 \text{ cm}^2$ geometrischer Oberfläche ist in einen PVC-Konus (NS 19) mit UHU-plus eingegossen. Die elektrolytseitige Stirnfläche wird nach Bedarf abgeschliffen und frisch gebeizt. Die Nebenzeichnung der Abb. 2 zeigt die Zr-Elektrode mit zwei von unten in eine Bohrung eingesetzten Kontakten. Der mittlere Kontakt dient zur Potentialübertragung, die äußere Kontaktfläche zur Stromzuführung. Diese Anordnung war erforderlich, um den Einfluß der Selbstinduktion der Stromzuführung auf die Impedanz bei hohen Frequenzen auszuschließen. Zur Vorbereitung der Elektrode wird sie zunächst mit Korundpapier abnehmender Körnung geschliffen und dann ca. 20 Sekunden in einer Beizlösung bewegt [12]. Diese besteht aus einem Gemisch von

45 ml Salpetersäure (65 %ig)	
45 ml Glycerin (87 %ig)	und
10 ml Flußsäure (40 %ig)	

Hierbei wird eine glatte glänzende Oberfläche erhalten.

2.4 Bezugselektrode

Zur Potentialmessung und zur potentiostatischen Potential-Regelung wurden, wenn nicht anders vermerkt, reversible Wasserstoffelektroden in derselben Lösung wie die Versuchselektrode verwendet. Meist wurden autogene Wasserstoffelektroden benutzt [13], deren Aufbau aus Abb. 3 zu ersehen ist.⁺⁾

⁺⁾ für die Überlassung der Raney-Pt-Legierung danken wir
H. Dr. Binder, Battelle-Institut Frankfurt/Main

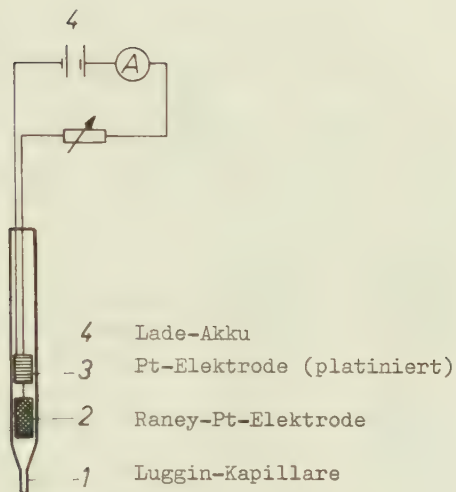


Abb. 3: Schaltschema der autogenen Wasserstoffelektrode

2.5 Kurzschluß- und Belüftungszelle

Zur Messung des Kurzschlußstromes zweier gegeneinander geschalteten Zirkoniumelektroden werden zwei Zirkoniumbleche von je 25 cm^2 geometrischer Oberfläche in der in Abb. 4 dargestellten Glaszelle über einen FET-Operationsverstärker der angegebenen Prinzipschaltung kurzgeschlossen. Der auftretende Kurzschlußwiderstand ist kleiner 1 Ohm. Die Zeitabhängigkeit des Kurzschlußstroms wird mit einem XY-Schreiber registriert.

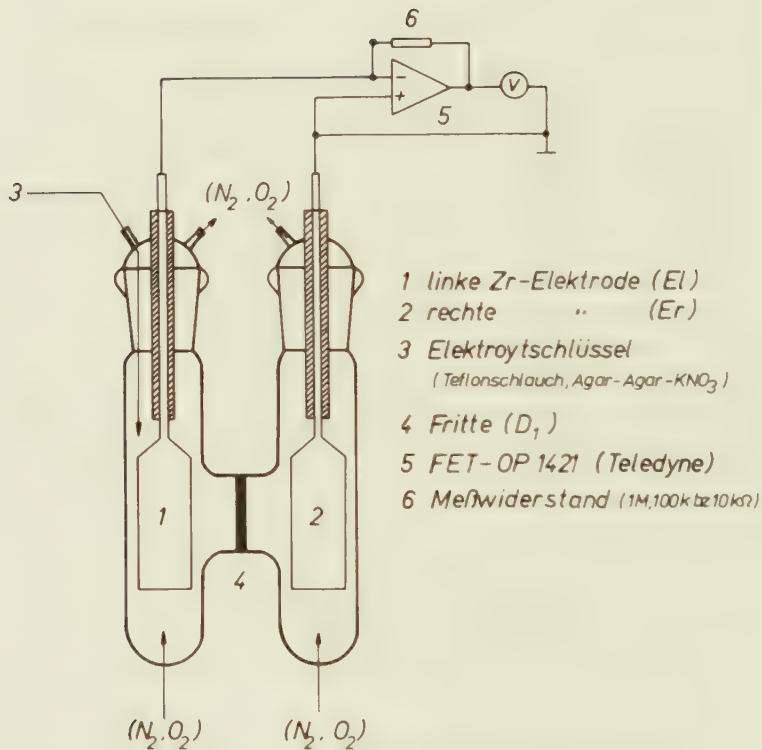


Abb. 4: Kurzschluß- und Belüftungszelle
 mit Zirkonielektroden

2.6 Elektronische Meßgeräte

Für die Messungen wurden folgende Geräte verwendet:

Potential- und pH-Messung: pH-DIGI 510, WTW Weilheim

Spannungsgeber: 1. Präzisionsspannungsgeber S13 und S14,
Knick-Elektronische Meßgeräte, Berlin

2. Voltage Scan Generator (Wenking Modell
VSG 72), Bank-Elektronik, Göttingen

Potentiostat: Modell 551, Apparecchiature Di Misura
Elettroniche, Milano (AMEL)

XY-Schreiber: Modell 7034 A, Hewlett Packard

Zur Aufnahme von "Impedanzspektren" wurde eine von H. Göhr konzipierte Meßapparatur in Gemeinschaftsarbeit aufgebaut [14-16]. Die Apparatur ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme des Logarithmus des Betrags der Elektrodenimpedanz und des Phasenwinkels in Abhängigkeit vom Logarithmus der Frequenz (10 Hz bis 100 kHz). Mit der Frequenzabhängigkeit dieser Größen läßt sich das dynamische Verhalten der Untersuchungsselektrode beschreiben.

2.7 Prinzip der Impedanzmessung

Zur Messung der Elektroden-Impedanz wird der Untersuchungs-Elektrode potentiostatisch ein Potential ϵ aufgeprägt, dessen Gleichspannungsanteil ϵ_0 eine Wechselspannungskomponente U_m einer variablen Frequenz f überlagert ist:

$$\epsilon = \epsilon_0 + U_m \sin(2\pi f t) \quad (4)$$

Durch die elektrochemische Zelle fließt ein Strom I , der sich aus einer Gleichstromkomponente I_0 und einer Wechselstromkomponente I_m zusammensetzt. I_m ist gegen U_m um den

Phasenwinkel φ verschoben:

$$I_{\sim} = I_m \sin(2\pi ft - \varphi) \quad (5)$$

Die resultierende Wechselstromkomponente, die die gleiche Frequenz wie $U_{\sim}$ hat, muß sinusförmig sein. Dieser Forderung wird mit genügender Genauigkeit durch eine hinreichend kleine Amplitude U_m entsprochen. Bei $U_m \approx 5$ mV ist garantiert, daß $E_{\sim} \pm U_m$ einen näherungsweisen linearen Bereich der Stromspannungskurve der Untersuchungsselektrode überstreicht. Die komplexe Impedanz ist definiert durch

$$Z = (U_m/I_m) \cdot (\cos \varphi + i \sin \varphi) = |Z| e^{i\varphi} \quad (6)$$

Ihr Betrag ergibt sich also als Verhältnis der Amplituden

$$|Z| = U_m/I_m .$$

2.8 Funktionsweise der Impedanz-Meßapparatur

Da die Apparatur in der Dissertation von W. Meißner [14] beschrieben ist, soll nur anhand des Blockschaltbildes (Abb. 5) kurz die Funktionsweise erläutert werden. Eine der Wechselstromkomponente $I_{\sim}$ proportionale Spannung als Spannungsabfall an einem Meßwiderstand R_M abgegriffen, und die Wechselspannungskomponente $U_{\sim}$ des Potentials $E_{\sim}$ werden durch je einen Breitband-Differenzverstärker (D_1 und D_2) verstärkt. Diese Wechselspannungssignale werden in G_1 und G_2 gleichgerichtet, und so die Amplituden U_m und I_m bestimmt. Nach Logarithmieren durch L_1 und L_2 wird in D_3 die Differenz gebildet. Dabei erhält man nach Gleichung (7)

$$\log U_m - \log I_m = \log (U_m/I_m) = \log |Z| \quad (7)$$

$\log |Z|$ wird von einem XY-Schreiber (S_I) gegen $\log f$ registriert.

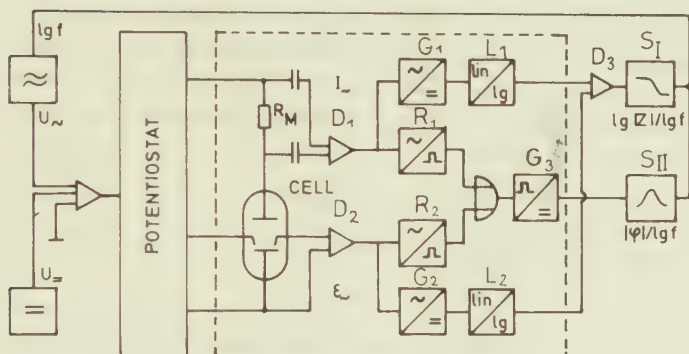


Abb. 5: Blockschaltbild der Apparatur zur Aufnahme von Impedanz-Spektren

Um simultan den Betrag des Phasenwinkels zu erhalten, werden die Signale von D_1 und D_2 in R_1 und R_2 in phasengenaue Rechtecke konstanter Amplitude übersetzt und einem Oder-Gatter (O) zugeführt. Hier wird eine periodische Folge von Rechteckimpulsen erzeugt. Das Verhältnis von Impuls- zu Periodendauer ist eine lineare Funktion des Betrags $|\varphi|$. Der in G_3 erzeugte Mittelwert ist proportional zum Betrag $|\varphi|$ des Phasenwinkels. Er wird mit einem zweiten XY-Schreiber (S_{II}) gegen $\log f$ registriert.

2.9 Auswertung der Impedanz-Spektren

Die Auswertung der Spektren geschieht mit einem Kleinkom-

puter (Wang 2200, der die Ergebnisse über einen Plotter ausgibt). Ein Rechenprogramm [17] gestattet eine Simulation der Meßkurven im gleichen Maßstab. Einem geeignet konstruierten Netzwerk, das Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten und elektrische Schaltelemente für Diffusion und Homogenreaktion als "Ersatzschaltung" kann eindeutig ein Reaktionsmechanismus zugeordnet werden. Mit einem "trial and error"-Verfahren werden die einzelnen Elemente optimiert. Deren Werte entsprechen die kinetischen Parameter des elektrochemischen Prozesses.

2.10 Analytisches

Der Zirkoniumgehalt der Untersuchungslösung nach anodischer Belastung wurde mit Hilfe der komplexometrischen Titrationsmethode mit Titriplex III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) und Thoriumnitratlösung durchgeführt [18].

Zur Bestimmung von gasförmigen Chlor wird ein mit 4,4'-bisdimethylamino-thiobenzophenon beladenes Filterpapier verwendet, das mit gasförmigen Chlor unter Rotfärbung [19] reagiert. Zum Nachweis von Chlorgas, das an einer Zirkonium-Elektrode bei anodischer Belastung in Chlorsäure(VII) oder Chlorsäure(V) auftritt, wurde die in Abb. 6 angegebene Anordnung verwendet. Das in den Elektrolyten diffundierende Cl_2 wird mit einem Stickstoffstrom als Trägergas über das Indikatorpapier geführt; die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wird mit Hilfe des Seifenhäutchenzählers gemessen. Die Reaktion des Chlors mit dem Reagens kann deutlich, beginnend am unteren Indikatorpapierrand, durch die eintretende Rotfärbung verfolgt werden. Zur Festlegung der Nachweisgrenze wurde in 1n NaCl-Lösung an einer Platinelektrode bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases der faradayische Strom gesucht, der gerade eine wahrnehmbare Verfärbung des Reagens hervorrief. So konnte die Nachweis-

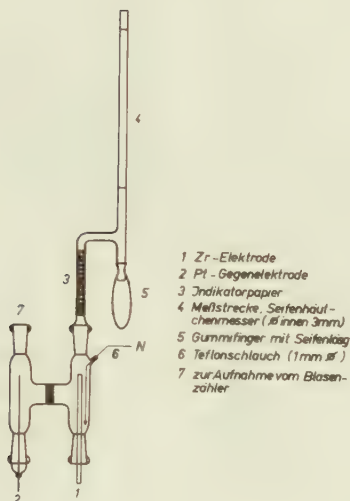


Abb. 6: Anordnung zum Nachweis von gasförmigen Chlor

empfindlichkeit von 5×10^{-8} g Chlor bei einer Strömungs-
geschwindigkeit von 0,5 mm/s im Reaktionsröhrchen erreicht
werden (Volumenverhältnis $\text{N}_2:\text{Cl}_2 \sim 700:1$).

Änderungen des pH-Wertes bei der Lochfraßkorrosion wurden
mit Hilfe der in Abb. 7 angegebenen Apparatur gemessen. Hier-
zu wird die Änderung der Acidität einer neutralen Elektro-
lytlösung durch die Lösungsprodukte der Zirkonumelektrode
verfolgt. Der Agar Agar-Pfropfen (Leitsalz NaClO_4) trennte
den Anoden- von dem Kathodenraum um Diffusion von Elektro-
lytbestandteilen zu verhindern.

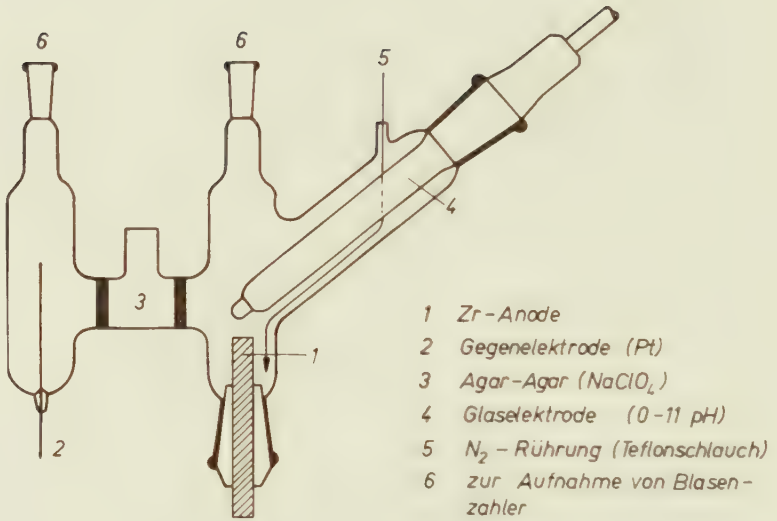


Abb. 7: Apparatur zur pH-Messung während der anodischen Auflösung von Zirkonium

3. Zum elektrochemischen Verhalten der passiven Zirkonium-Elektrode

3.1 Zum Ruhepotential

Das thermodynamisch berechenbare Bildungspotential des ZrO_2 nach Gleichung (1) sagt aus, daß das Zirkonium im Kontakt mit reinem Wasser eine Oxidschicht aufbaut. Für das System $\text{Zr}/\text{H}_2\text{O}$ kann das in Abb. 8 dargestellte Phasenschema angegeben werden.

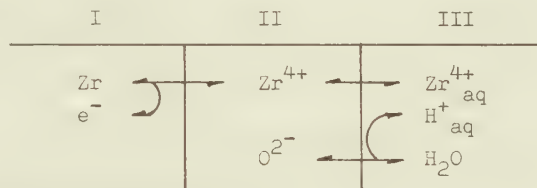


Abb. 8: Phasenschema für das System $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Für den Fall, daß die Gleichgewichte



eingestellt, die wäßrige Phase an diesem Oxid gesättigt und die Metalloberfläche von einer porenfreien ZrO_2 -Schicht überzogen ist, sollte die Zr-Elektrode in wäßrigen Elektrolyt-Lösungen das Potential einer Elektrode II. Art (Oxid-elektrode) annehmen [20,21]:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{\text{Zr}/\text{ZrO}_2} = -1,42 \text{ V} \quad (8)$$

gemessen gegen die H_2 -Elektrode in derselben Lösung (25 °C).

Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zeigen aber, daß die Voraussetzungen einer Gleichgewichtselektrode nicht erfüllt sind:

1. Die Zirkonium-Elektrode sollte, gemessen gegen die H_2 -Elektrode in derselben Lösung, ein vom pH-Wert unabhängiges Ruhepotential zeigen. Diese strenge Forderung wird aber nicht erfüllt (Abb. 9)

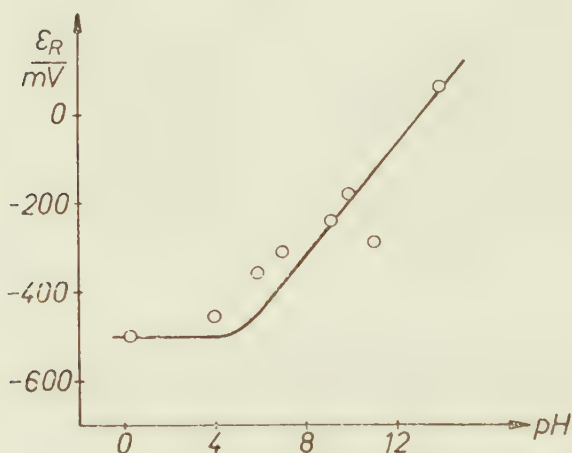


Abb. 9: pH-Abhängigkeit des Ruhepotentials der Zr-Elektrode in den angegebenen Pufferlösungen:

- pH = 0: Säure (H_2SO_4 , $HClO_4$)
- = 4: Phthalatpuffer
- = 6: Citrat-NaOH-Puffer
- = 7: Phosphatpuffer
- = 9: $Na_2B_4O_7$ -Puffer
- = 10: Borsäure-KCl-NaOH-Puffer
- = 11: Glykokoll-NaOH-Puffer
- = 14: Lauge (NaOH)

2. Der in Abb. 10 dargestellte zeitliche Gang des Ruhepotentials entspricht nicht dem Verhalten einer Gleichgewichtselektrode. Eine ausreichende Wasserspülung nach dem Beizen des Metalls (hierbei wird bereits eine Deckschicht genügender Dicke gebildet) sorgt dafür, daß im Moment des Eintauchens der direkte Kontakt einer deckschichtfreien Metalloberfläche mit der Untersuchungslösung ausgeschlossen wird.

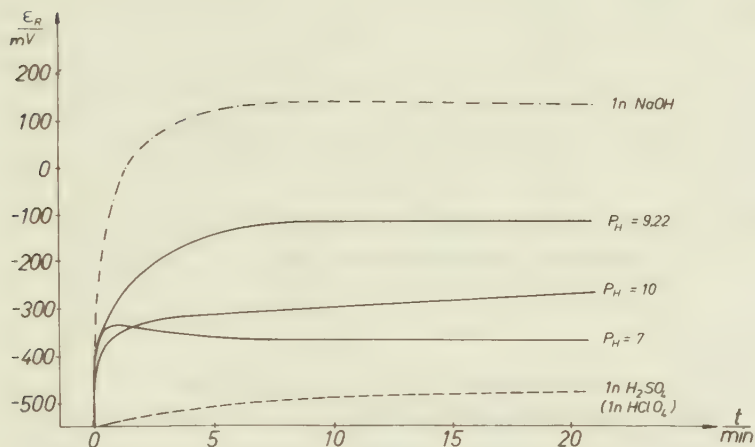


Abb. 10: Ruhepotential-Einstellung der passiven Zirkonium-Elektrode

3. Bei Elektrolytbewegungen treten erhebliche Potentialschwankungen auf (Abb. 11).

Jede einzelne der hier aufgeführten Abhängigkeiten des Ruhepotentials beweist, daß kein Gleichgewichtspotential, sondern ein Mischpotential vorliegt. Die diesem Mischpotential zugrunde liegenden elektrochemischen Reaktionen und deren

Kinetik können zur Zeit noch nicht angegeben werden.

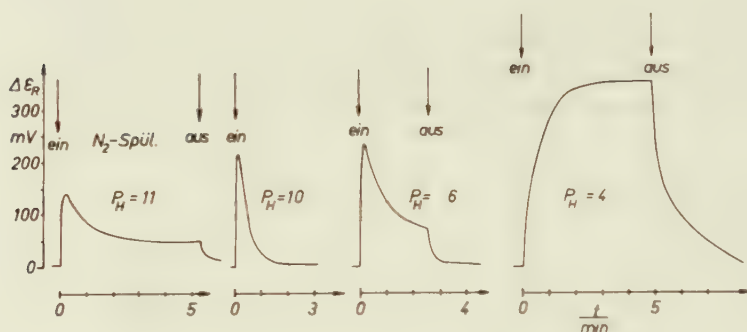


Abb. 11: Rührabhängigkeit des Ruhepotentials der passiven Zirkonium-Elektrode

3.2 Über elektrochemisch wirksame Gase an der passiven Zirkonium-Oberfläche

An einer passiven Zr-Elektrode, die z.B. in 1n HClO_4 -Lösung eintaucht, sind elektrochemisch wirksam unter anderem molekularer Sauerstoff und molekulares Chlor. Wasserstoffgas verhält sich indifferent. Während das Elektrodenpotential in Sauerstoff gesättigter Lösung bei ca. 500 mV liegt, wird in Cl_2 -gesättigter Lösung ca. 650 mV gemessen, wobei nicht-periodische Potentialschwankungen auftreten (Abb. 12). Über Potentialoszillationen des Zirkoniums in NaF-Lösungen berichteten auch K. Schwabe und Mitarbeiter [22] .

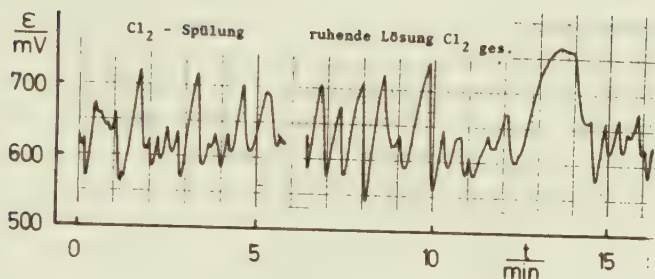


Abb. 12: Potentialschwankungen des passiven Zirkoniums in Cl₂-gesättigter 1n HClO₄-Lösung

3.3 Messungen des Kurzschlußstromes an Kurzschluß- und Belüftungs-Zellen

Die Betrachtungen im Kapitel 3.1 über die Einstellung des Ruhepotentials haben ergeben, daß die Zirkonium-Elektrode eine nicht im Gleichgewicht befindliche Elektrode ist, an der mehrere Elektrodenreaktionen gleichzeitig ablaufen. Einen weiteren Hinweis auf diese Tatsache ergeben Kurzschlußzellen mit zwei gleichgroßen und gleich vorbehandelten Zirkoniumblechen, die in derselben Lösung untersucht wurden. Der dieser Anordnung entnommene Strom ist in der Abb. 13 dargestellt. Der Kurzschlußstrom erreicht nach ca. 30 Sekunden ein Maximum, fällt dann asymptotisch ab, wobei das Kurzschlußpotential um einige Millivolt ansteigt. Dieser Kurzschlußstrom kann beträchtlich gesteigert werden, wenn eine der Elektroden mit Sauerstoff umspült wird (Abb. 14). Mit Einsetzen der Sauerstoffspülung tritt eine kleine Stromspitze auf, danach steigt der Strom an und erreicht nach zwei Minuten sein Maximum. Das Potential der Belüftungszone wird

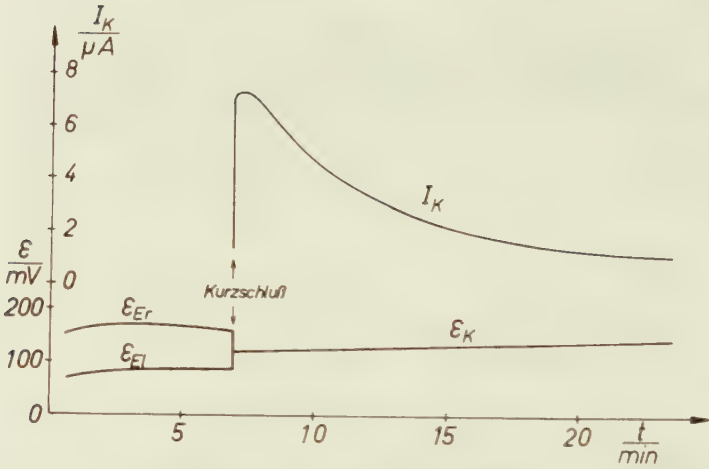


Abb. 13: Kurzschlußzelle Zr/Zr in 1n NaOH

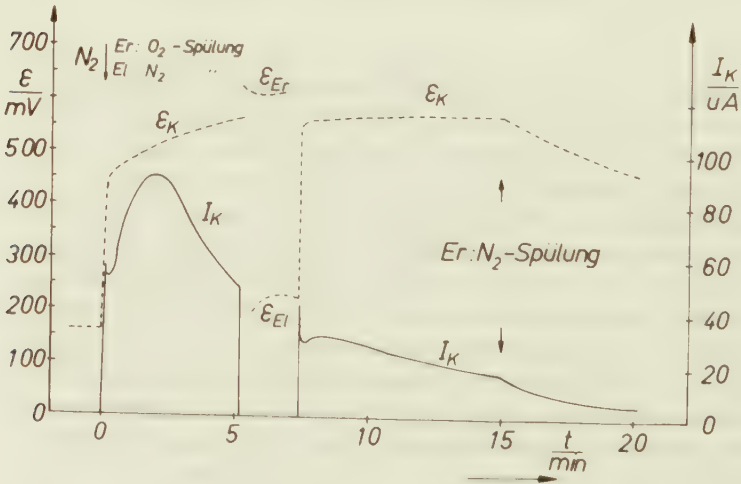


Abb. 14: Belüftungszelle Zr/Zr(O_2 -Spülung) in 1n NaOH

wird durch den gelösten Sauerstoff bestimmt. Die kurze Stromkreisunterbrechung nach ca. fünf Minuten und die darauf folgende Wiedereinschaltung soll demonstrieren, daß die mit dem Sauerstoff umspülte Elektrode das Kurzschlußpotential bestimmt. Die Ursache des asymptotisch abfallenden Stromes kann verschiedene Gründe haben: entweder tritt ein Verbrauch an "Brennstoff" ein (adsorbierter bzw. vom Metall gelöster Wasserstoff), oder die wirksamen Teilflächen nehmen ab. Ebenso wie molekular gelöster Sauerstoff an einer passiven Zr-Elektrode umgesetzt wird, kann durch elektrolytisch erzeugten Sauerstoff eine Belüftungszelle aufgebaut werden. Polarisiert man die Elektrode auf 2 Volt, so wird neben der Erhöhung der Dicke der Deckschicht auch Sauerstoff produziert, der in Form von winzigen Gasbläschen an vereinzelter Oberflächenstellen sichtbar wird. Die Einstellung des Ruhepotentials nach Abschalten der potentiostatischen Belastung der einen Elektrode und anschließendem Kurzschließen mit einer unbelasteten Zr-Elektrode, wird in Abb. 15 gezeigt.

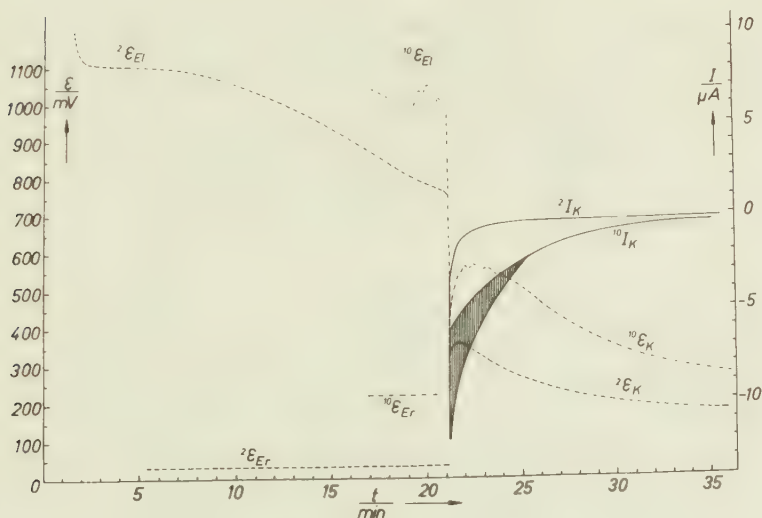


Abb. 15: Belüftungszelle Zr/Zr(O₂-elektrolytisch)
in 1n NaOH

Man erkennt, daß das Potential der vorpolarisierten Elektrode ϵ_{El} in der Nähe des Gleichgewichtspotentials der Sauerstoffelektrode zu finden ist und im Verlauf von ca. 20 Minuten um 350 mV abfällt. Das Kurzschlußverhalten ist nun anders als bei Sauerstoffspülung. Der Strom fällt schnell auf wenige Zehntel eines Mikroamperes und nähert sich langsam dem Wert Null. Das dazugehörige Kurzschlußpotential ϵ_K sinkt nach Durchlaufen eines kleinen Maximums in die Nähe des Potentials der unbelasteten Elektrode ϵ_{Er} ab. Größere Ströme treten auf, wenn die eine Elektrode auf 10 Volt vorpolarisiert wird. Dieser Strom ist anfänglich starken Schwankungen unterworfen (schraffierter Bereich in Abb. 15).

An vorpolarisierten Elektroden ist molekular angebotener Sauerstoff ebenfalls aktiv. Im Vergleich zu nicht vorpolarisierten Zr-Elektroden ist die Ausbeute jedoch kleiner. In Tabelle 1 sind die Kurzschlußpotentiale ϵ_K und die maximalen Kurzschlußströme I_K mit und ohne Vorpolarisation aufgestellt.

Tabelle 1: Zellspannungen und Kurzschlußströme von Belüftungszellen

Vorpolarisierung	ϵ_K	I_K
keine	548 mV	90 μ A
2 Volt	565 mV	4 μ A
10 Volt	500 mV	1,4 μ A

3.4 Strom-Spannungskurve des Zirkoniums

In vielen wäßrigen Lösungen wird das Zirkonium anodisch nicht aufgelöst. Dies gilt für den Aziditätsbereich von $0 \leq \text{pH} \leq 14$. Stellvertretend für solche Lösungen ist die Strom-Spannungskurve des Zirkoniums in 1n Schwefelsäure in der Abb. 16 dargestellt. Die anodischen Ströme sind hierbei mit 6,5 fachem Maßstab gegenüber den kathodischen Strömen eingetragen.

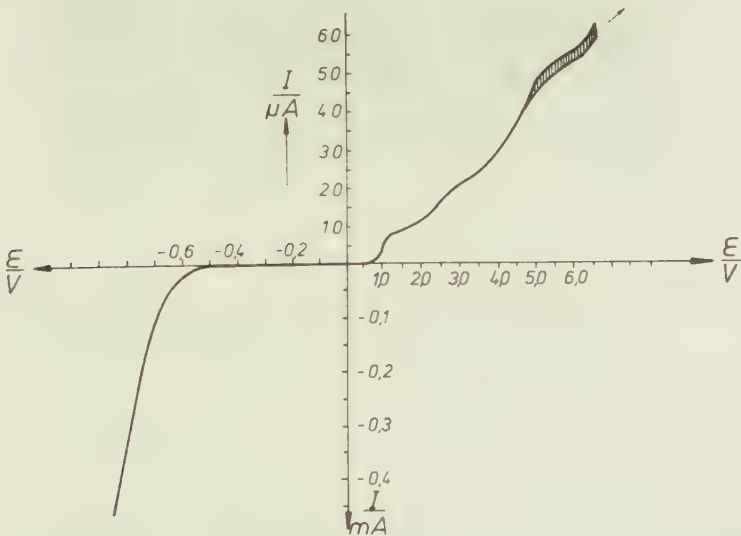


Abb. 16: Strom-Spannungskurve des Zirkoniums
in 1n Schwefelsäure
($d\eta/dt = 0,3 \text{ mV/s}$; schraffierter Bereich
kennzeichnet Stromschwankungen)

Bei ca. 1 Volt setzt ein anodischer Strom ein, der dann bei weiterer Spannungserhöhung mit kleinerer Anstiegsrate zunimmt und unregelmäßig wird. Solche Stromschwankungen sind in Abb. 17 für ein konstantes Elektrodenpotential von 9,6 V aufgezeichnet. Gleichzeitig ist an der Elektrodenoberfläche eine geringfügige Gasentwicklung festzustellen.

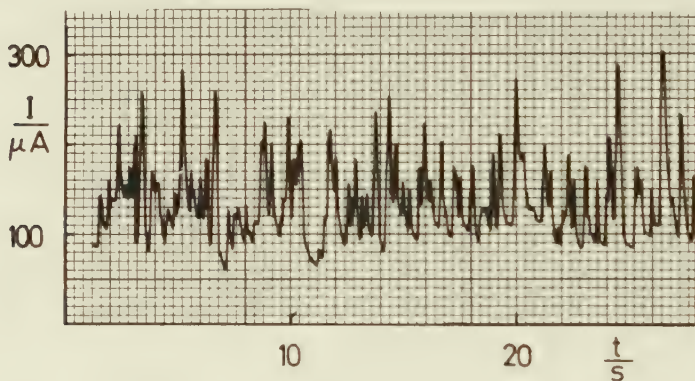


Abb. 17: Stromschwankungen an einer Zr-Elektrode in 1n H_2SO_4 unter potentiostatischen Bedingungen bei einem Potential von 9,6 V

Eine weitere Beobachtung ist: mit dem Anwachsen der Spannung überzieht sich die Elektrodenoberfläche mit glänzenden Anlauffarben [1,23]. Bei Spannungen, die weit über 100 Volt liegen, setzen Funkendurchschläge ein [1,24,25]. Bei bestimmter Versuchsdurchführung können diese Durchschläge bereits bei viel niedrigeren Spannungen beobachtet werden. Bedingungen dafür sind, daß eine frischbereitete Elektrode verwendet und beim Einschalten sofort eine ausreichende Spannung angelegt wird. So konnte in 1n H_2SO_4

bei ca. 70 Volt im Dunkeln Funkendurchschläge gesehen werden, die schnell wieder verschwanden. Um an der gleichen Elektrode abermals Durchschläge zu bekommen, muß die Spannung jetzt weit über 100 Volt erhöht werden. Offenbar ist die Deckschicht inzwischen dicker geworden.

Wird die Zirkoniumelektrode kathodisch polarisiert, so tritt unterhalb -0,5 V ein großer negativer Strom mit proportionaler Gasentwicklung auf. Der Strom erreicht bei einem Potential unter -2,5 V einige Ampere pro cm^2 . Die Gasentwicklung ist an sichtbaren Deckschichten (Anlauffarben) ebenso stark wie an dünneren Passivschichten. Die glänzende Oberfläche der Elektrode wird durch die kathodische Belastung nicht zerstört. Dies trifft zu für Elektroden mit dünner Deckschicht ohne Anlauffarben ($\delta < 100 \text{ \AA}$) aber auch für Elektroden mit dicker Deckschicht mit Anlauffarben ($\delta > 500 \text{ \AA}$).

Das Zirkonium verhält sich bei kathodischer Polarisation also ähnlich wie ein Edelmetall. Der Strom wird ausschließlich für Wasserstoffentwicklung verbraucht; die Passivschicht wird nicht - auch bei hinreichend tiefen Potentialen - reduziert. Der bei anodischer Polarisation beobachtete niedrige Strom verstärkt einerseits die Passivschicht, andererseits erzeugt er Sauerstoff.

3.5 Messungen bei galvanostatischen Ein- und Ausschalten anodischer Ströme

In Lösungen, in denen keine anodische Aktivierung möglich ist, findet man ein einfaches Potential-Zeitverhalten. Im Moment des Einschaltens springt das Potential auf einen Wert von mehreren Volt und steigt dann unter Schwankungen langsam an (Abb. 18). Die Höhe des Sprungpotentials und die anschließende Potentialanstiegsrate sind vom Strom abhängig. Schaltet man den Strom ab, so fällt das Elektrodenpotential sehr schnell auf den Ausgangswert zurück. Das Elektroden-

potential wird hier hauptsächlich durch die Widerstandspolarisation (η_{Ω}) bestimmt. Der langsame Potentialanstieg während des Stromflusses ist bedingt durch die Zunahme von η_{Ω} , da der anodische Strom die Deckschicht verstärkt.

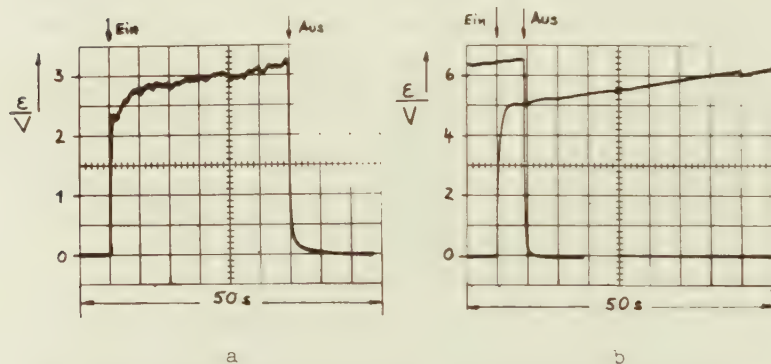


Abb. 18: Galvanostatische Ein- und Ausschaltmessungen an Zr-Elektroden in 1n Schwefelsäure

Bei kleinen Strömen treten erhebliche aperiodische Potentialschwankungen während des langsamen Spannungsanstiegs auf. In Abb. 19 sind für zwei gleich große Ströme solche Schwankungen aufgezeichnet.

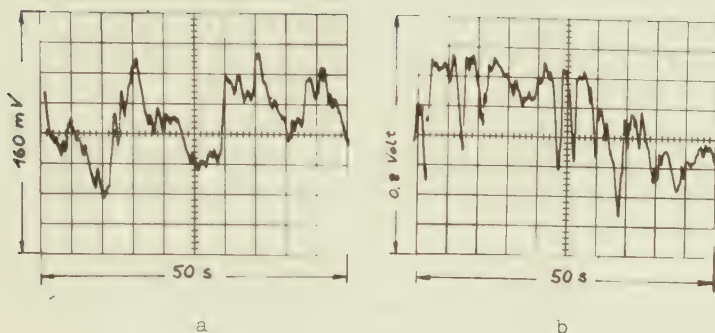


Abb. 19: Aperiodische Potentialschwankungen einer Zr-Elektrode in 1n Schwefelsäure unter galvanostatischen Bedingungen
(a: $I_a = 0,1 \text{ mA}$, $\varepsilon = 2 \text{ V}$; b: $I_a = 0,1 \text{ mA}$, $\varepsilon = 5,6 \text{ V}$)

4. Bedingungen der anodischen Aktivierung des Zirkoniums

4.1 Stromspannungskurven in Lösungen mit anodischer Aktivierung

Nur wenige wäßrige Lösungen können genannt werden, in denen das Zirkonium anodisch aufgelöst wird. An erster Stelle sind hier die Lösungen zu nennen, die Halogenidionen in ausreichender Konzentration enthalten. Auch in Lösungen mit Chlorat(VII)-Ionen [5,26,27] und - wie während dieser Arbeit erkannt - mit Chlorat(V)-Ionen kann Zirkonium anodisch angegriffen werden. In Abb. 20 sind typische Strom-Spannungskurven dargestellt, wie sie in diesen Medien auftreten.

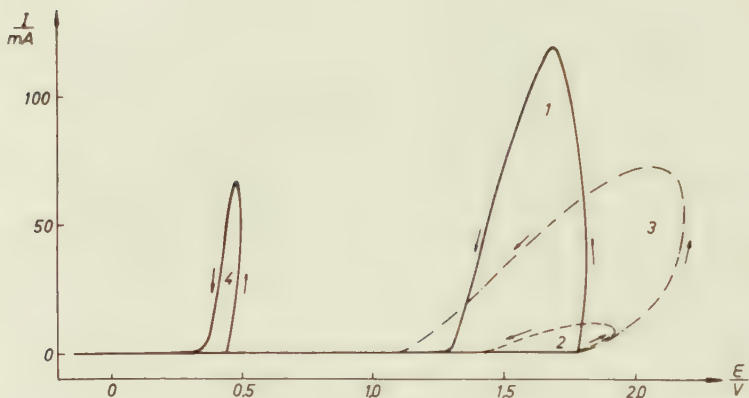


Abb. 20: Strom-Spannungskurven von Zirkonium
in - 1: 1n HClO_4 , 2: 0,1n HClO_4 ,
3: 1n HClO_3 , 4: 1n HCl .
(aufgenommen nach der Dreieckspannungsmethode,
 $d\eta/dt = 0,3 \text{ mV/s}$)

Das Zirkonium verhält sich im Vergleich zu anderen passivierbaren Metallen ungewöhnlich. Die nach der Dreieckspannungsmethode aufgenommenen Kurven zeigen besonders in Chlorsäure(VII) und Chlorsäure(V) auch bei langsamen Potentialvorschub eine ausgeprägte Hysterese, weniger dagegen in chloridhaltigen Lösungen. Der Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand erfolgt plötzlich. Charakteristisch ist, daß erst nach erfolgter Spannungsumkehr, also während des Spannungsrücklaufes, ein Strommaximum auftritt. Unterhalb 1,3 V geht die Elektrode wieder in den passiven Zustand zurück. In Abb. 21 wird gezeigt, daß bei Versuchswiederholungen die Potentiale der Aktivierung sowie Repassivierung nicht reproduzierbar sind. Diese Kurven wurden mit hoher

Stromempfindlichkeit des Registriergerätes aufgenommen. Man erkennt, daß die MetallaufLösung bei verschiedenen Elektrodenpotentialen einsetzt. Einmal (Versuch 1) tritt der plötzliche Stromanstieg bei 1,32 V auf, ein andermal (Versuch 2) erst während des Spannungsrücklaufs bei 1,61 V. Schließlich demonstriert Versuch 3 einen Fall, bei dem trotz hoher erreichter Elektrodenspannung von 1,75 V keine Auflösung hervorgerufen wird. Ebenso erfolgt die Repassivierung bei verschiedenen Potentialen.

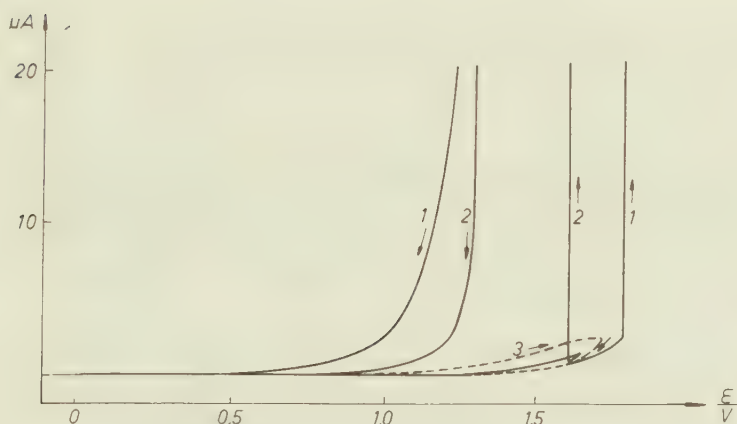


Abb. 21: Strom-Spannungskurven des Zirkoniums in 1n HClO_4
(aufgenommen nach der Dreieckspannungsmethode,
 $d\eta/dt = 0,3 \text{ mV/s}$)

Die bei diesen Versuchen umgesetzten Ladungsmengen betragen:

- Versuch 1: $Q_a = 1,32 \text{ mAs}$ (1,82 V)
- 2: $Q_a = 1,18 \text{ mAs}$ (1,61 V)
- 3: $Q_a = 3,75 \text{ mAs}$ (führt nicht zur Auflösung)

In 0,1n HClO_4 -Lösung wird vergleichsweise eine um eine Größenordnung größere Ladungsmenge benötigt, um Metallauf-
lösung herbeizuführen. In zwei Versuchen ergab sich z.B.

Versuch 1: $Q_a = 19,03 \text{ mAs}$ (1,5 V)

2: $Q_a = 29,15 \text{ mAs}$ (1,7 V)

Bei kathodischer Belastung dagegen wird in diesen Lösungen das gleiche Verhalten beobachtet wie in Schwefelsäure. Auf die Darstellung des kathodischen Astes der Strom-Spannungskurve wurde aus diesem Grunde verzichtet.

4.2 Strom-Spannungskurve des Zirkoniums in HF- haltigen Lösungen

In Lösungen die Flußsäure enthalten, werden Strom-Spannungskurven gemessen, die typisch sind für passivierbare Metalle. Abb. 22 gibt das Verhalten des Zirkoniums in der zur Vorbe-
reitung der Elektroden verwendeten aggressiven Beizlösung (vgl. Kapitel 2.3) wieder.

Bei einem Ruhepotential von $E_R = -0,29 \text{ V}$ (gemessen gegen die Wasserstoffelektrode in 1n Schwefelsäure) wird das Zirkonium gesamtstromlos unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Anodisch polarisiert erreicht der Strom einen Maximalwert von 50 mA (= 70 mA/cm²) bei einem Elektrodenpotential von $E = -0,037 \text{ V}$. Bei weiterer Spannungserhöhung fällt dann der Strom steil auf einen niedrigeren Wert (<5 mA). Mit dem Stromabfall verschwindet die sichtbare Wasserstoffentwicklung. Bei einem Potential von $E = 1,5 \text{ V}$ tritt eine geringe Strom-
anhebung auf, wobei sich die Elektrodenoberfläche mit einem braunen Belag überzieht. Beim Spannungsrücklauf liegt der Strom etwas niedriger als beim Hinlauf und eine steile Strom-
spitze tritt in der Nähe des Spannungswertes auf, bei dem die Schichtbildung beim Hinlauf einsetzt. Die Stromspitze steht im Zusammenhang mit Rißbildung in der Deckschicht.

Die Verletzung der Schicht heilt schnell wieder aus und der Strom fällt unter 5 mA. Bei weiterer Spannungserniedrigung verschwindet dann allmählich die braune Deckschicht. Mit dem Stromanstieg setzt wieder Wasserstoffentwicklung ein. Das Strommaximum, das etwa halb so hoch ist wie beim Hinlauf, findet man ca. 0,3 V in negativer Richtung verschoben.

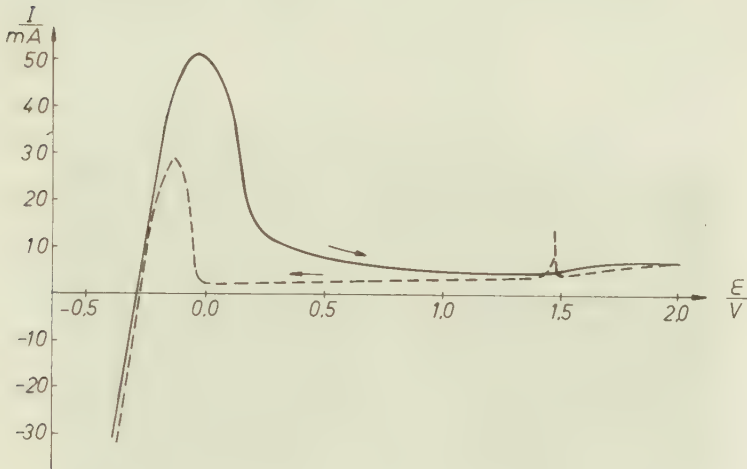


Abb. 22: Strom-Spannungskurve des Zirkoniums
in der Beizlösung
(aufgenommen nach der Dreieckspannungsmethode,
 $d\eta/dt = 0,3 \text{ mV/s}$)

5. Untersuchungen zur Lochfraßkorrosion

5.1 Die Beschaffenheit der Zirkoniumelektrode nach anodischer Aktivierung

Der anodische Angriff des Zirkoniums ist in ClO_4^- -, ClO_3^- - und Cl^- -haltigen Lösungen nicht homogen über die ganze Elektrode verteilt. Das Metall wird an örtlich scharf begrenzten Oberflächenstellen zerstört (Abb. 23).

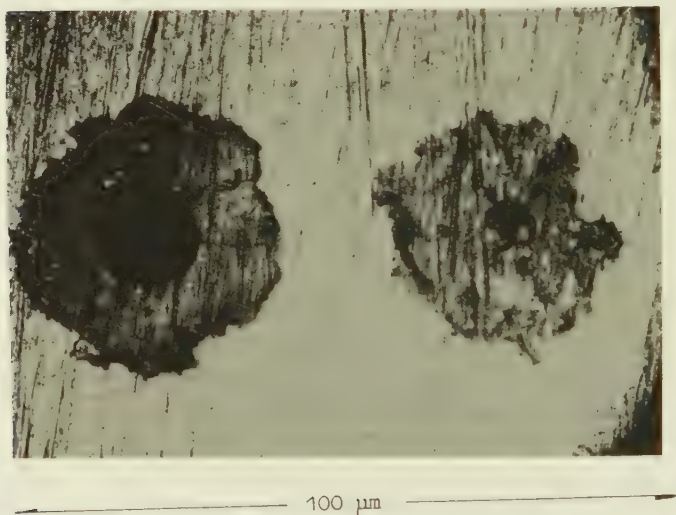


Abb. 23: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zr-Oberfläche nach anodischer Belastung in 1n HClO_4
(Originalvergrößerung 256 fach)

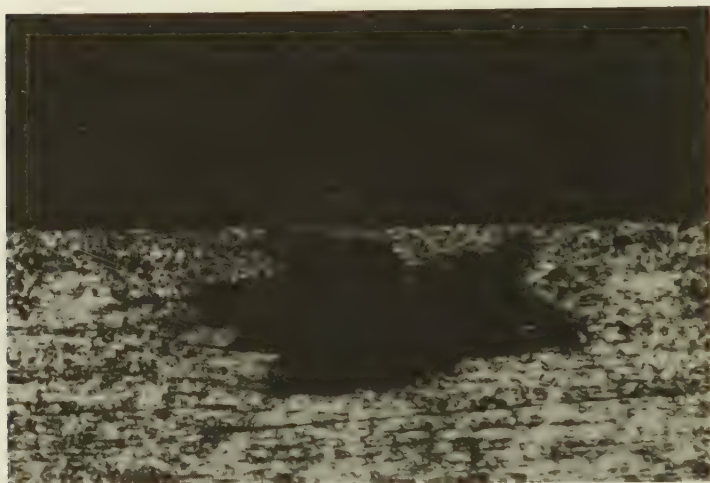
Der dunkle Hof um die beiden schwarzen Lochöffnungen kennzeichnet die Grenze zwischen dem zerstörten und dem unangegriffenen Metall. Die Passivschicht bleibt dabei zum Teil erhalten, erkennbar an den noch sichtbaren Schleifspuren, die sich auf den umgebenden hellen intakten Bereichen der Oberfläche fortsetzen. Die Korrosion breitet sich unter der Deckschicht unregelmäßig in das Elektrodeninnere aus. Eindrucksvoll ist dies durch eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop zu belegen (Abb. 24).



10 μm

Abb. 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer durch Lochfraß angegriffenen Zr-Oberfläche in 1n HClO_4 -Lösung, $I_L = 100 \text{ mA}$
(Originalvergrößerung 1000 fach)

Ein Querschliff dieser Elektrode zeigt (Abb. 25), daß der Angriff lochfraßartig erfolgt und zu stark zerklüfteten kavernenartigen Aushöhlungen führt.



360 µm

Abb. 25: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs von anodisch durch Lochfraß angegriffenem Zr

Gegenüber den bekannten Lochfraßangriff z.B. bei Eisen zeigt das Zirkonium ein anderes Erscheinungsbild. Während beim Eisen die Löcher überwiegend halbkugelförmig ausgebildet, meist frei von Korrosionsprodukten sind und eine blanke Oberfläche aufweisen [28,29], ist beim Zirkonium der "Lochhabitus" ein vollkommen anderer: die stark zerklüftete Lochoberfläche ist nicht blank, die ganze Kaverne ist mit einem äußerst feinzerteilten schwarzen Pulver ausgefüllt. Eine Untersuchung dieses Pulvers ergab als Hauptprodukt pyrophores

Zirkonium, das im trockenem Zustand an Luft durch mechanische Reibung oder durch Erhitzen explosionsartig unter Bildung von weißem ZrO_2 reagiert.

Bei ausreichend langer Auflösungszeit wachsen die Korrosionslöcher unter der intakt bleibenden Deckschicht zusammen. Der metallische Oberflächenglanz ist dann verschwunden, aber ein matter Glanz aufgrund der verbleibenden Deckschicht kann im diffusen Licht beobachtet werden. Die Aufnahme eines Querschliffes solch einer Elektrode ist in Abb. 26 zu sehen.

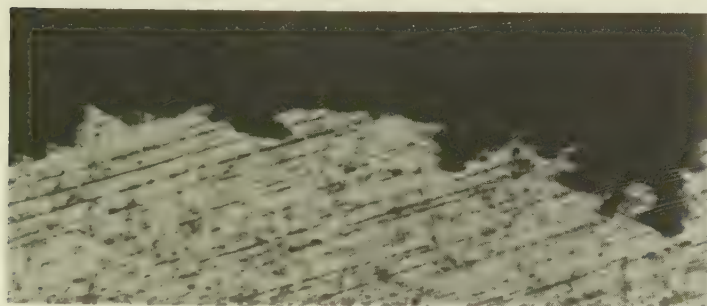


Abb. 26: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes von stark korrodiertem Zirkonium in 1n HClO_4

5.2 Untersuchung der Homogenität der Oberfläche durch elektrolytische Metallabscheidungen auf passiven Zr

Schaltet man das Zirkonium in verdünnter Schwefelsäure als Anode, so sperrt es weitgehend den Elektronenfluß. Als Kathode geschaltet dagegen wird - wenn auch mit beträchtlicher Überspannung - Wasserstoff entwickelt (Abb. 16).

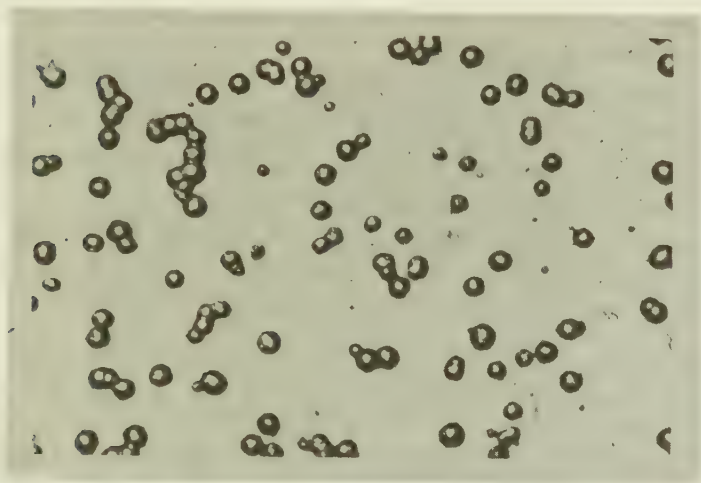
Der Strom in Sperrrichtung ist um mehr als drei Größenordnungen kleiner als in Durchlaßrichtung. Diese Tatsache kann man nur so deuten, daß eine ausgezeichnete Elektronenleitfähigkeit des Passivoxids im Sinne eines Halbleiters vorliegt. Demnach wird bei anodischer Belastung eine Sperrschicht aufgebaut, die die Aufnahme von Elektronen durch das Metall weitgehend verhindert. Über halbleitende anodisch formierten Schichten auf Zirkonium vom p- oder n-Typ wurde von anderer Seite [30,31,32,33] berichtet, jedoch sind die hierbei meßbaren Ströme äußerst gering, (s. auch [34]). Der Einfluß von Verunreinigungen des Untersuchungsmaterials wird nicht näher erläutert. Bei unseren Versuchen wurde ein Material der auf Seite 6 angegebenen Reinheit verwendet. Man kann vermuten, daß die Verunreinigungen den Aufbau der halbleitenden Schicht begünstigen, sodaß so hohe Ströme fließen können, wie bei unseren Versuchen beobachtet wird.

Eine lichtmikroskopische Untersuchung läßt keine Veränderungen der Elektrodenoberfläche nach intensiver Wasserstoffentwicklung erkennen. Der vor dem Versuch sichtbare Oberflächenglanz bleibt erhalten.

Anstelle Wasserstoff am Passivoxid zu entwickeln, kann man auch Metalle - z.B. Kupfer - elektrolytisch abscheiden. Der Vorteil dieses Versuches liegt nun darin, daß dadurch die Eigenschaft der passiven Zirkonium-Elektrode als Sperrschicht gegebenenfalls deutlich demonstriert werden könnte: da ein bei ausreichender Elektrolysedauer entstehender zusammenhängender Metallfilm sich bei Umkehrung der Stromrichtung nicht wieder auflösen dürfte.

Kupfer wurde aus Oettelscher Lösung abgeschieden. Das Abscheidungspotential, gemessen gegen die Wasserstoff-Elektrode in 1n Schwefelsäure, beträgt bei 2 mA/cm² etwa 0,23 V, also um 1,2 V positiver als bei Wasserstoffentwicklung in 1n Schwefelsäure bei gleichem Strom. Das Ruhepotential der Zirkonium-Elektrode in Oettelscher Lösung wurde zu ca. 0,3 V gegen die gleiche Bezugselektrode gemessen. Das Ergebnis

solcher Kupferabscheidungsversuche ist in Abb. 27 dargestellt.



20 μm

Abb. 27: Kupferabscheidungen auf einer passiven
Zirkonium-Elektrode
(Originalvergrößerung 256 fach)

Es wird jedoch kein zusammenhängender Metallfilm erzielt, sondern Kupferabscheidungen in Form von Halbkugeln, die unregelmäßig über die gesamte Zirkonium-Elektrode verteilt sind. Die mechanische Haftung der Cu-Abscheidungen ist äußerst gering. Neben vielen separaten Halbkugeln treten Reihen einzelner Kupferabscheidungen über Paarbildung bis zu Zehner-Ketten auf. Das Kupfer wird anodisch wieder aufgelöst.

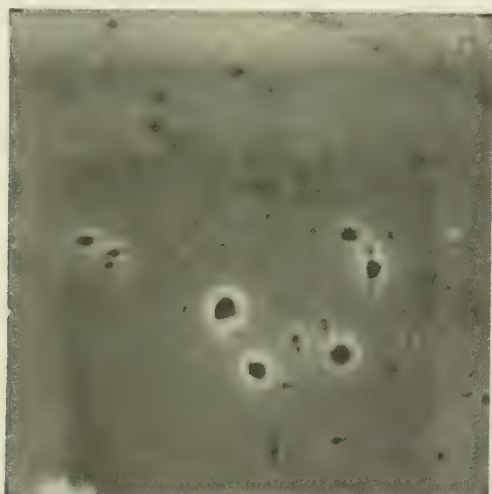
Dieses Verhalten der passiven Zirkonium-Elektrode bei den Kupferabscheidungen zeigt, daß

1. die Passivschicht kein oder ein äußerst schwacher Elektronenleiter ist [35,36],
2. eine Sperrschicht bei Potentialen der anodischen Kupferauflösung nicht aufgebaut wird,
3. die elektrolytischen Abscheidungen an sehr kleinen, voneinander getrennten Oberflächenbezirken beginnen,
4. an diesen Oberflächenbezirken, die Elektronen in beide Richtungen durchtreten lassen, das Zirkonium wie durch eine Passivschicht vor Korrosion geschützt ist.

Diese Versuche wurden an einer Zirkonium-Elektrode ausgeführt, deren Passivschicht ungefähr 100 Å dick war. Nun kann man - wie bereits erwähnt - die Schichtdicke durch anodische Polarisierung in geeigneten Lösungen wesentlich verstärken. Man erwartet, daß an Passivschichten, die um mehr als eine Größenordnung dicker sind, die elektronenleitenden Bezirke nicht mehr vorhanden sind. Das Zirkonium sollte demnach mit einer zusammenhängenden Isolierschicht überzogen sein, an der keine elektrochemischen Vorgänge stattfinden können. Tatsächlich wird jedoch das gleiche Verhalten wie an dünnen Schichten beobachtet: starke kathodische Wasserstoffentwicklung in verdünnter Schwefelsäure, Kupferabscheidung und -auflösung in Oettelscher Lösung. Im Falle der Kupferabscheidungen wird unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Verteilung und Größe der Cu-Halbkugeln beobachtet wie an dünnen Schichten.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert. Es könnte so gedeutet werden, daß ein für Elektronen durchlässiger Kanal das Passivoxid durchzieht. Aufnahmen mit einem Rasterelektronen-Mikroskop zeigen aber (Abb. 28), daß die Passivschicht Poren aufweist. Daher ist folgende Deutung wahrscheinlicher. Das Zirkonium ist mit einer zusammenhängenden Schicht bedeckt, die Poren aufweist, die mit Elektrolytlösung gefüllt sind.

An Porengrund ist das Zirkonium durch eine passivierende Schutzschicht von der Lösung getrennt.



1 µm

Abb. 28: Aufnahme der Oberfläche einer passiven Zr-Elektrode mit dem Rasterelektronenmikroskop⁺)
(Originalvergrößerung 10 000 fach)

⁺) die rasterelektronischen Aufnahmen wurden freundlicherweise von Frau Pieper und H. Mecha, Institut für Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Die Anzahl der in der Passivschicht vorhandenen Poren ist von der Größenordnung $10^5/\text{cm}^2$. Elektrolytische Metallabscheidung findet jedoch nicht an allen Poren statt (Abb. 29).

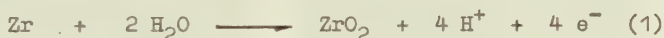


Abb. 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zr-Oberfläche nach elektrolytischer Kupferabscheidung (Originalvergrößerung 10 000 fach)

5.3 Kupfer-Zementation auf Zirkoniumblechen

Bereits in gesamtstromloser Reaktion erfolgt eine Zementation von Kupfer aus Oettelscher Lösung auf der Zr-Oberfläche. Auch hier bilden sich Halbkugeln, die bei längerer Verweilzeit in der Kupferlösung teilweise zu großflächigeren Gebilden zusammenwachsen. Aufnahmen dieser Auszementationen sind in der Abb. 30 zu sehen. Die Versuchsdurchführung war wie folgt: Zr-Folie der Dicke 50 μm wurde gebeizt und danach sofort ohne Zwischenspülung mit Wasser in die Kupferlösung getaucht. Die Bilder 30a bis 30c zeigen Metallniederschläge für verschiedene Zementationszeiten t_Z . In Bild 30d sind Kupferabscheidungen gezeigt, die erst dann vorgenommen wurden, nachdem die Zr-Folie nach dem Beizen mit Wasser gespült war (Spülzeit ca. 5 Minuten).

Diese Beobachtungen können wahrscheinlich einen Hinweis auf die Entstehung der Poren in der Passivschicht geben: Die Bildung von Passivoxid nach



geschieht als anodische Teilreaktion an fast der gesamten Zr-Oberfläche, die dazugehörige kathodische Teilreaktion



läuft an äußerst winzigen Bezirken der polykristallinen Oberfläche in statistisch ungeordneter, jedoch fixierter Verteilung ab. Ein weiterer wichtiger experimenteller Befund ist die Zementation an einer Oberfläche, die nach dem Beizen durch Wasserspülung eine bereits weitgehend ausgebildete Passivschicht trägt. Die Anzahl der Kupferzementationen ist bei einer Zementationszeit $t_Z = 120 \text{ s}$ viel kleiner als die ohne Zwischenspülung erzielten Metallniederschläge. Es kann angenommen werden, daß während der H_2O -Spülung der kathodische Teilstrom hauptsächlich der Ent-

ladung von Protonen zuzuschreiben ist. Da die Deckschicht-

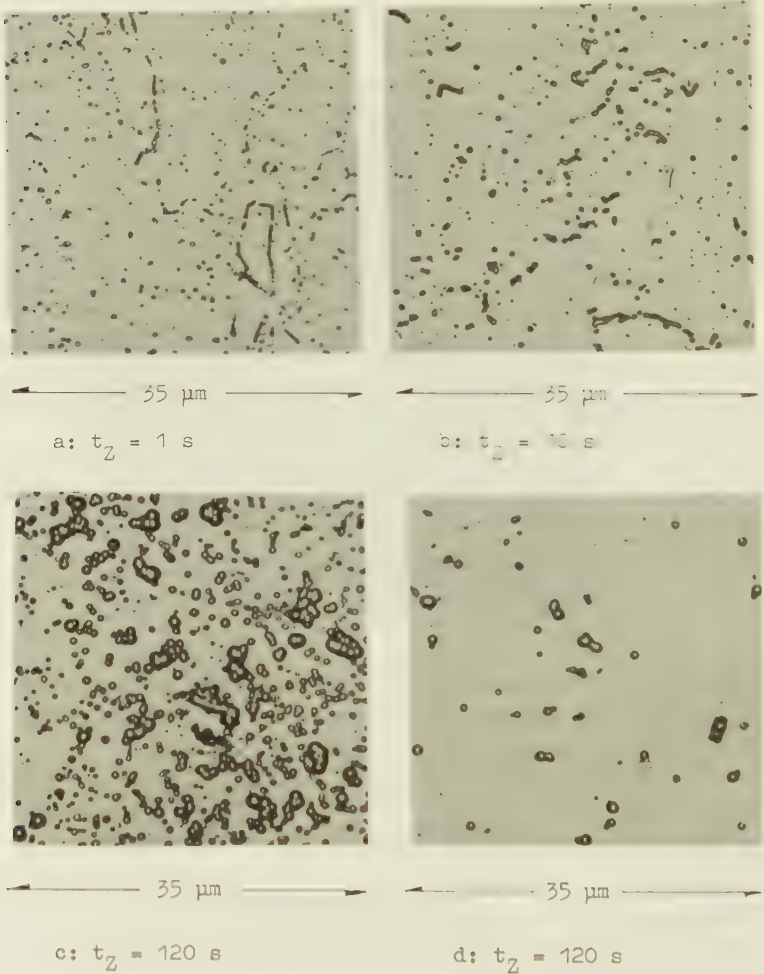


Abb. 30: Kupfer-Zementationen an der Zr-Oberfläche
(a bis c: ohne Zwischenspülung in Wasser
d: mit Zwischenspülung in Wasser)

bildung in Wasser bei niedrigerem Potential erfolgt als in Oettelscher Lösung, wird die Schicht in der Kupferlösung verstärkt. Die kathodische Teilreaktion findet an Stellen statt, an der vorher Wasserstoff entwickelt wurde. Es ist nicht auszuschließen, daß der Wasserstoff teilweise vom Zirkonium gelöst wird [37].

5.4 Über die kathodische Wasserstoffentwicklung an der passiven Zr-Oberfläche

In Kapitel 5.2 wurde festgestellt, daß die Passivschicht des Zirkoniums praktisch ein Isolator ist. Elektrochemische Vorgänge laufen an solchen Schichten nicht ab. Die in allen wäßrigen Lösungen an Zr-Elektroden beobachtbare kathodische Wasserstoffentwicklung muß demnach an bevorzugten Oberflächenbereichen stattfinden. Dafür kommen nur die durch die Kupferabscheidungen nachgewiesenen Bezirke infrage: der Ladungsaustausch findet an der elektronenleitenden Schicht am Porengrund statt.

Bestätigt wird diese Annahme durch Messung der Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber und an Platin, die elektrolitisch in den Poren abgeschieden waren. Das Strom-Spannungs-Verhalten dieser partiell "metallisierten" Passivschicht bei kathodischer Belastung wird bestimmt durch die Überspannung des Wasserstoffs an diesen Fremdmetallen. An der fremdmetallfreien passiven Zr-Elektrode werden ähnliche hohe Überspannungen wie an Quecksilber gefunden.

Während der kathodischen Belastung wird, auch bei Elektrodenpotentialen unter $-1,5$ V, keine passivierende Hydridschicht aufgebaut. Die von E. Kalsch [5] gefundene kathodische Sperrwirkung an stark korrodierten Oberflächen beruht nicht auf Hydridbildung, sondern auf einer Absperrung der Elektrolytkanäle des Lochporensystems durch gasförmigen Wasserstoff.

5.5 Galvanostatisches Einschalten anodischer Ströme

Gegenüber den Einschaltmessungen in Lösungen ohne elektrochemische Aktivierung tritt in solchen, die Chlorat(VII)-Ionen ausreichender Konzentration enthalten, ein wesentlich komplizierteres Potential-Zeitverhalten bei galvanostatischen Einschaltmessungen auf. Abb. 31 stellt eine willkürliche Auswahl vieler Untersuchungen mit unterschiedlichen Strömen dar. Der Oberflächenzustand der Zr-Elektrode war vor den einzelnen Messungen verschieden.

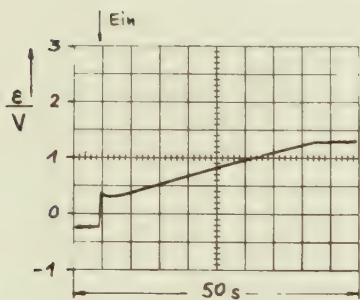
Bild 31a: Elektrode mit ursprünglicher Passivschicht (die Elektrode wurde nach dem Beizen und Spülen mit Wasser erstmalig in HClO_4 anodisch belastet - "Ersteinschaltung")

Bild 31b: die Elektrode wurde kurz nach beendeter Erstein-schaltung wieder belastet. Da das Zr durch das erste Einschalten bereits aktiv gelöst wurde, befand sich die Elektrode in einem "ankorrodierten" Zustand

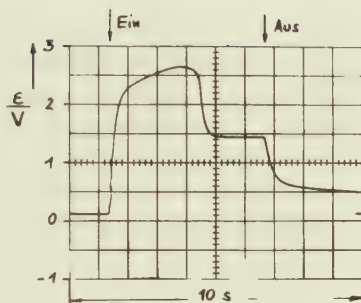
Bild 31 c - 31e: zunehmende Anzahl von Korrosionsstellen

Bild 31f: die ursprüngliche Oberfläche ist total zerstört, der aktive Lösungsprozeß findet unter der Passivschicht statt.

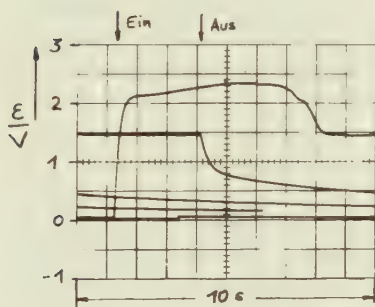
Wir sehen, daß mit Ausnahme der "Ersteinschaltmessung" die Potentialantwort der Elektrode ähnlich ist. Unabhängig vom Oberflächenzustand und vom Einschaltstrom stellt sich nach einem mehr oder weniger ausgeprägten Überschwingen ein konstanter Potentialwert ein. Da bei diesem Elektrodenpotential das Zirkonium unter Lochfraß korrodiert, bezeichnen wir dieses Potential mit ϵ_L (Lochfraßpotential). Sein Wert beträgt, abgelesen aus den Oszillogrammen ca. 1,4 V. ϵ_L ist erheblichen Schwankungen (Abb. 32) unterworfen. Wenn der anodische Strom erhöht wird, beobachtet man eine Abnahme der Spannungs-Amplituden bei gleichzeitiger Erhöhung der Schwankungshäufigkeit.



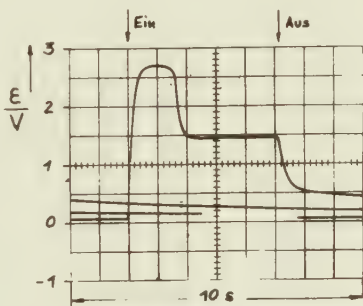
a: $I_L = 0,100 \text{ mA/cm}^2$



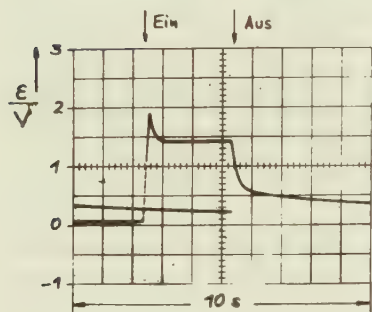
b: $I_L = 0,050 \text{ mA/cm}^2$



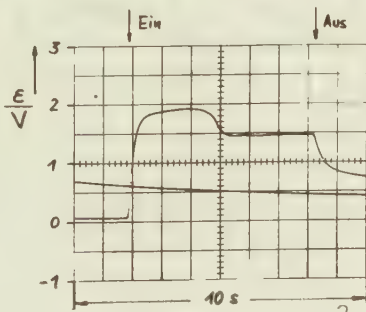
c: $I_L = 0,50 \text{ mA/cm}^2$



d: $I_L = 1,00 \text{ mA/cm}^2$

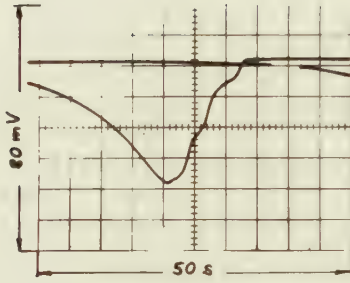


e: $I_L = 1,00 \text{ mA/cm}^2$

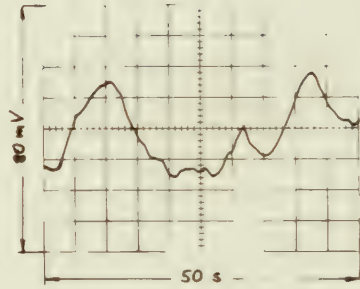


f: $I_L = 0,05 \text{ mA/cm}^2$

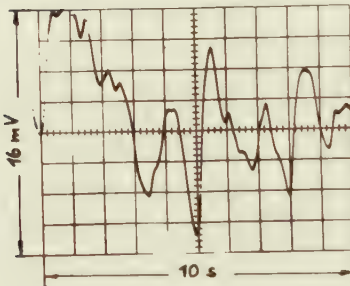
Abb. 31: Galvanostatische Einschaltmessungen
an Zr in 1n HClO₄



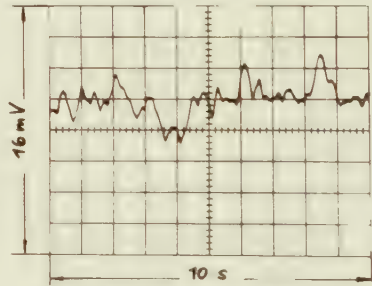
a: $I_L = 0,0015 \text{ mA/cm}^2$



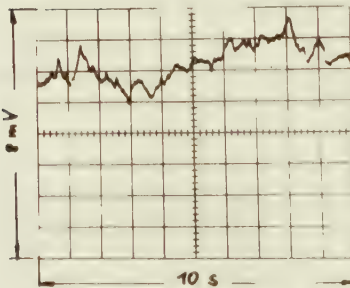
b: $I_L = 0,005 \text{ mA/cm}^2$



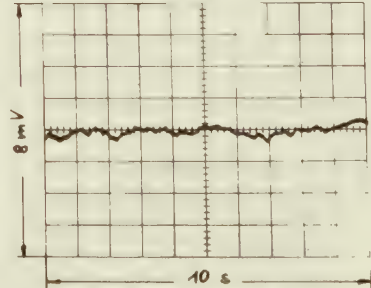
c: $I_L = 0,010 \text{ mA/cm}^2$



d: $I_L = 0,100 \text{ mA/cm}^2$



e: $I_L = 1,0 \text{ mA/cm}^2$



f: $I_L = 10 \text{ mA/cm}^2$

Abb. 32: Potentialschwankungen des Lochfraßpotentials des Zirkoniums in 1n HClO_4

5.6 Galvanostatische Ersteinschaltmessung

Wird die Zirkonium-Elektrode erstmalig mit einem anodischen Strom belastet, so findet man die in Abb. 31a dargestellte Potential-Zeitkurve. Aus dem Ruhezustand heraus springt das Potential auf einen Wert, der bei einem Strom von $I_L = 100 \mu A$ ca. 1 Volt unter dem des Lochfraßpotentials liegt. Dieses Potential soll mit E_{ox} bezeichnet werden, da hier offensichtlich ein elektrochemisch aktiver Stoff der Zr-Oberfläche oxydiert wird. In einem kontinuierlichen Anstieg erreicht dann das Elektrodenpotential den Wert des Lochfraßpotentials. E_{ox} sowie die Anstiegsrate sind vom Einschaltstrom abhängig. Je größer der Strom, umso höher liegt E_{ox} und umso schneller wird E_L erreicht.

5.7 Galvanodynamische Messungen

Im Gegensatz zur potentiodynamischen Methode, bei der das Elektrodenpotential kontinuierlich geändert wird, gibt man bei der galvanodynamischen Methode eine kontinuierliche Stromänderung vor und registriert die Potentialantwort der Arbeitselektrode. Für die Untersuchung des Verhaltens einer Zr-Elektrode in 1n $HClO_4$ -Lösung hat sich diese Methode als besonders brauchbar erwiesen. Während die potentiodynamischen Kurven lediglich einen breiten Spannungsbereich der anodischen Korrosion erkennen lassen (Abb. 20), wird mit der galvanodynamischen Messung ein charakteristisches Elektrodenpotential, das Lochfraßpotential, gefunden. Das Ergebnis solcher Untersuchungen ist für zwei Stromänderungsgeschwindigkeiten, die sich um den Faktor 10^3 voneinander unterscheiden, in Abb. 33 aufgezeichnet. Die schnellere Stromänderung ($dI/dt = 28 \mu A/s$) bewirkt anfangs einen steilen Potentialanstieg auf 1,49 V, wobei eine Ladung von $Q_a = 18 mAs$ umgesetzt wird. Das Potential fällt dann auf das Loch-

fraßpotential von 1,34 V ab. Anfänglich ist dieses Potential bis zu einem Strom von 7 mA geringfügigen Schwankungen bis zu ± 20 mV unterworfen (schraffierter Bereich). Bei weiterem Stromanstieg bleibt das Potential konstant auf 1,34 V. Dieses Lochfraßpotential ändert sich auch nicht, wenn der Strom nach Erreichen des vorgegebenen Maximalwertes von 100 mA wieder allmählich auf null zurückgeht. Erst bei einem Strom unter 3 μ A fällt das Potential langsam ab.

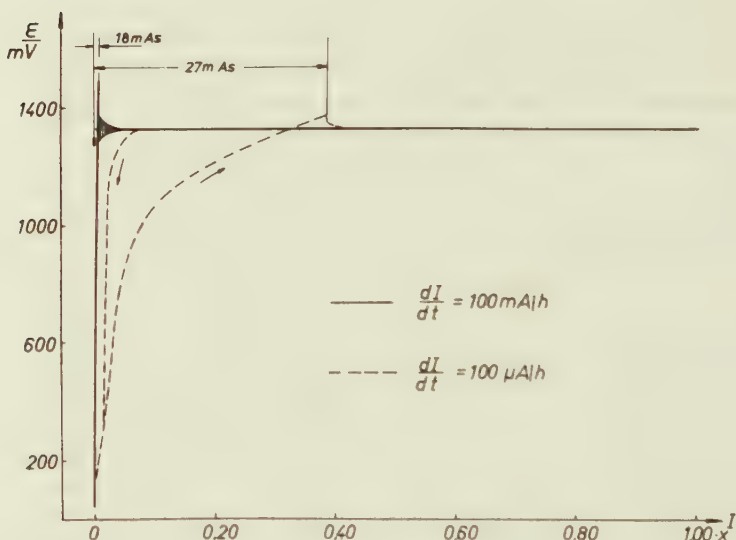


Abb. 33: Strom-Spannungskurven von Zirkonium
in 1n HClO_4 -Lösung
(galvanodynamische Untersuchungsmethode)

Das gleiche Lochfraßpotential von $E_L = 1,34$ V wird auch mit der langsamen Stromänderungsgeschwindigkeit ($dI/dt = 28$ nA/s) nach einer umgesetzten Strommenge $Q_a = 27$ mAs erreicht.

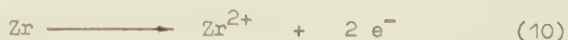
Die verschiedenen Ladungsmengen Q_a sind keine charakteristische Werte. Bei Versuchswiederholungen wird aber stets bei der niedrigeren Stromänderungsgeschwindigkeit die höhere Ladungsmenge gefunden.

Die wichtigste Aussage dieser Untersuchungen ist: unabhängig von der Stromdichte wird die Elektrode in 1n HClO₄-Lösung bei einem Potential von 1,34 V lochfraßartig korrodiert. Die hohe Konstanz dieses Lösungspotentials über mehrere Zehnerpotenzen des anodischen Stromes ist nun nicht dadurch zu erklären, daß aufgrund des lochfraßartigen Angriffs der Elektrode die wirksame Oberfläche vergrößert und dieser Effekt gerade die Potentialantwort der Elektrode kompensiert. Sollte dies der Fall sein, so müßte ein deutlicher Abfall der Elektrodenspannung beim Rücklauf der Strombelastung eintreten. Die Kurven zeigen aber, daß bis zu sehr niedrigen Stromwerten das Potential konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, daß das Potential bestimmt wird durch eine elektrochemisch wirksame Spezies, die entweder einen Angriff auf dem passiven Metall begünstigt und deren reversibles Bildungspotential gleich dem Lochfraßpotential ist (s. H. Göhr und Mitarbeiter [38]), oder als Sekundärprodukt potentialbestimmend wirkt (s. Kapitel 6.5).

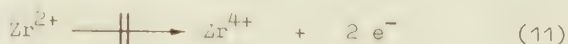
6. Untersuchungen der Prozesse beim Lochfraß

6.1 Zur Frage der elektrochemischen Wertigkeit des anodischen Lösungsprozesses

Strom-Potentialkurven sowie galvanostatische Einschaltmessungen zeigten, daß das Zirkonium in Chlorat(VII)-haltigen Elektrolyttlösungen mit hohem Stoffumsatz in Lösung geht. Die Wasserchemie gelöster Zr-Verbindungen beschreibt die Existenz vierfach positiv geladener Zr-Ionen in hydratisierter oder anders komplexierter Form [3] - 4]. Demnach sollte der elektrochemische Lösungsprozeß ebenso zu Zr(IV)-Ionen führen. Eine Analyse des Elektrolyten nach den elektrochemischen Lösungsversuchen mit Hilfe der komplexometrischen Titrationsmethode ergibt einen Zirkoniumgehalt, der einer elektrochemischen Wertigkeit $n_{\text{eff}} \sim 4$ entspricht. Dieses Ergebnis müßte man akzeptieren, wenn die Beschaffenheit der angegriffenen Elektrode nicht zu einer Korrektur Anlaß gäbe. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Korrosionslöcher bei Lochfraß stets mit pyrophorem Zirkonium in loser Packung ausgefüllt werden. Wahrscheinlich wird aus einer Lösungsphase heraus das Zr-Pulver erzeugt. Die gesuchte Reaktion kann nur eine Disproportionierung niederwertiger Zr-Ionen sein. Die Vermutung liegt also nahe, daß die elektrochemische Oxydation nicht direkt zum Zr(IV)-Ion führt, sondern nur bis zum Zr(II)-Ion:



das nicht anodisch weiteroxydiert wird



statt dessen findet Disproportionierung statt:



Während das Zr^0 größere Agglomerate bildet, die ebenfalls mit einer Schutzschicht umgeben sein müssen, wird das hydratisierte $Zr(IV)$ -Ion weitere Reaktionen zur Stabilisierung eingehen [42 - 49].

6.2 Folgereaktionen der anodischen Metallauflösung

Aufschlussreich für stattfindende Sekundärreaktionen sind Beobachtungen, die während und nach anodischen Belastungen in Chlorat(VII)-, Chlorat(V)- sowie Chlorid- Lösungen gemacht wurden:

1. nach einer anodischen Belastung der Zirkonium-Elektrode in diesen Lösungen mit ClO_4^- - und ClO_3^- - Ionen wurden Cl^- - Ionen nachgewiesen,
2. während ein anodischer Strom fließt, kann unabhängig vom pH-Wert, jedoch abhängig vom Anionen-Typus der Lösung, eine Gasentwicklung an der Elektrodenoberfläche beobachtet werden. Eine Analyse ergibt in chloridhaltigen Lösungen ausschließlich Wasserstoff, in Chlorat(VII)- und Chlorat(V)-haltigen Elektrolyten dagegen neben Wasserstoff auch elementares Chlor.
3. in Neutrallösungen der lochfraßauslösenden Elektrolyten tritt keine Fällung von Zirkoniumhydroxid ein.

6.3 Über das Auftreten von Chloridionen in Chlorat(VII)-Lösungen

Eine chemische Analyse des Elektrolyten nach anodischer Korrosion ergab eindeutig die Anwesenheit von Chloridionen. Es gilt nun die Frage nach den Reaktionsablauf einer Reduktion des ClO_4^- - Ions der formalen Ladungszahl des Chlors von +VII nach -I über 8 Ladungseinheiten zu beantworten. Die Reduktion von ClO_4^- nach:



hat ein Standard-Potential von $\mathcal{E}^0 = 1,35 \text{ V}$ [50]. Demnach müßte an jeder Elektrode, die in Chlorat(VII)-Lösungen eintaucht und deren Potential niedriger als das Gleichgewichtspotential der ClO_4^- -Reduktion (was in jedem Falle gegeben ist) ist, die Reaktion nach obiger Gleichung ablaufen. Dies konnte aber im Rahmen einer primitiven Analyse (Chloridbestimmung mit Ag^+) nicht nachgewiesen werden. Für die Elektrodenreaktion (13) besteht bekanntlich und offensichtlich am Zirkonium eine äußerst starke Hemmung. Um nun das Auftreten von Chloridionen nach anodischen Lösungsvorgängen an Zr gerade bei höheren Potentialen, wo es sich durch elektrochemische Reduktion von Chlorat(VII) gar nicht bilden könnte, zu verstehen, kann eine Reaktion des elektrochemischen Produktes der Zr-Auflösung mit dem ClO_4^- -Ion verantwortlich sein. Hier bietet sich das zweifach positiv geladene Zirkoniumion als starkes Reduktionsmittel an, das in einer homogenen chemischen Reaktion das Chlorat(VII) bis zum Cl^- reduziert:



Obige Bruttoumsatzgleichung macht deutlich, daß diese Reaktion nicht in einem einzigen Schritt ablaufen kann. Die Anzahl der beteiligten Ionen ist hierzu viel zu groß. Es muß mit Zwischenprodukten gerechnet werden. Ob diese in Substanz gefaßt werden können, hängt von ihrer Lebensdauer ab. Es ist aber damit zu rechnen, daß sehr reaktionsfähige Teilchen entstehen, sodaß ihr Nachweis recht schwierig ist. Bei der Reduktion des Chlorat(VII) durch das Zr^{2+} wird die Ausbeute bestimmt durch die Geschwindigkeitsunterschiede von mehreren voneinander unabhängigen Prozessen, die in Konkurrenz zueinander das verfügbare $\text{Zr}(\text{II})$ -Ion verbrauchen. Das Zr^{2+} zeigt demnach ähnliches Verhalten wie es z.B. von niedrigen Oxydationsstufen des Ti, V, Cr, W und Ru bekannt sind [51-57].

6.4 Konsequenzen der Chlorat(VII)-Reduktion

Es ist anzunehmen, daß beim Umsatz von Zr^{2+} mit ClO_4^- nach Gleichung (14) intermediär unter anderem Anionen mit kleinerer formaler Oxydationszahl des Chlors als +VII auftreten. Zunächst wird das stabile Zwischenprodukt ClO_3^- gebildet:



das Chlorat(V)-Ion reagiert weiter nach:



usw.

Diese Reaktionsfolge läßt den Schluß zu, daß Zirkonium in Elektrolytlösungen mit ClO_3^- -Ionen ebenfalls anodisch korrodieren müßte. Durch das Experiment wurde diese Annahme bestätigt (vgl. Abb. 20, Kurve 3).

Eine Zirkoniumanode verhält sich in Chlorat(V)-Lösungen wie in Chlorat(VII)-haltigen Elektrolyten. Die Elektrode wird lochfraßartig beim gleichen Elektrodenpotential korrodiert, pyrophores Zirkonium haftet in den Löchern. Es treten Cl^- -Ionen auf und ebenso kann Wasserstoff und Chlorgasentwicklung beobachtet werden. Die Bruttoreaktionsgleichung wäre dann:



Untersuchungen mit ClO_2^- und ClO^- sind bisher nicht durchgeführt worden. Es ist wahrscheinlich auch bei diesen Experimenten zu erwarten, daß ein ähnliches Verhalten des Zr resultiert.

Dieses gleichartige Verhalten des Zirkoniums in Elektrolyt-Lösungen der beiden Sauerstoffverbindungen des Chlors kann als Indiz dafür angesehen werden, daß ein und derselbe Lö-

sungsprozeß des Metalles zugrunde liegt.

In Bromat(V)- und Jodat(V)-haltigen Lösungen wird das Zirkonium nicht korrodiert.

6.5 Über das Auftreten von Chlorgas an der Zirkonumanode in Chlorat(VII)- und Chlorat(V)-Lösungen

Mit Hilfe einer Nachweismethode für elementares Chlor konnte während der anodischen Auflösung des Zirkoniums in ClO_4^- - und ClO_3^- -Elektrolyten bereits bei niedrigen Strömen ($\sim 1 \text{ mA}$) Cl_2 nachgewiesen werden. Es können zwei plausible Folgereaktionen, die das Auftreten von Chlorgas verständlich machen, angeführt werden:

1. die Reaktionen nach den Gleichungen (14 und 17) implizieren, daß u.a. Chloratome als Zwischenprodukte an der Elektrodenoberfläche oder in einer Reaktionsschicht in unmittelbarer Elektrodennähe auftreten, die dann teilweise molekulargelöst in den Elektrolyten diffundieren,
2. durch elektrochemische Oxydation der in den obigen Lösungen nachgewiesenen Chloride bei den hier beobachtbaren hohen Elektrodenpotentialen:



Da das Zr(II) -Ion äußerst instabil ist, reagiert es sehr schnell ab. Die Reaktionsprodukte entstehen also in einer dünnen Reaktionsschicht in unmittelbarer Nähe der aktiven Oberfläche. Das Reaktionsvolumen ist in den stark verzweigten Elektrolytkanälen des Korrosionsloches sehr klein und somit die molare Konzentration der Chloride hoch. Die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (18) ist begünstigt. Es ist nicht auszuschließen, daß das Chlorgas als Sekundärprodukt der anodischen Zirkoniumauflösung das Lochfraßpotential entscheidend beeinflußt.

6.6 Wasserstoffentwicklung an der Zr-Anode

In Kapitel 6.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß während des anodischen Angriffs in ClO_4^- -, ClO_3^- - und Cl^- -haltigen Lösungen Wasserstoff entsteht. Aus thermodynamischen Gründen ist eine elektrochemische Erzeugung nach



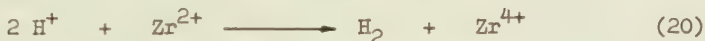
auszuschließen, da das Lochfraßpotential weit über dem Potential der reversiblen Wasserstoff-Elektrode liegt. Es ist nämlich in

$$\text{1n HCl-Lösung} \quad \epsilon_L = 0,38 \text{ V}$$

$$\text{1n HClO}_4\text{-Lösung} \quad \epsilon_L = 1,34 \text{ V}$$

$$\text{1n HClO}_3\text{-Lösung} \quad \epsilon_L = 1,34 \text{ V.}$$

Der Grund für das Auftreten von elementarem Wasserstoff muß demnach in einer potentialunabhängigen chemischen Reaktion liegen. Denkbar ist eine Reduktion von Protonen durch die Zr(II) -Ionen:



Die entstehende Gasmenge wird proportional zum fließenden Strom gefunden und hängt außerdem von der Art des gelösten Anions ab. In chloridhaltigen Lösungen wird ca. 6 mal mehr Wasserstoff erzeugt als in Lösungen die Chlorat(VII)-Ionen enthalten. Für verschiedene saure und neutrale Lösungen ist die entstehende Gasmenge in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Ausbeuteberechnungen lassen erkennen, daß das Ausmaß der Reduktion von Protonen durch Zr(II) -Ionen sehr klein ist. Offenbar sind andere Reaktionen des äußerst reaktiven Zr^{2+} bevorzugt, wie in den Kapiteln 6.1, 6.2 und 7.2 beschrieben.

Tabelle 2: Wasserstoffentwicklung in verschiedenen Elektrolytlösungen bei einem Strom von $I_L = 50 \text{ mA}$ (v_{H_2} auf Normalbedingungen umgerechnet)

Elektrolyt	NaCl (1m)	NaClO ₄ (1m)	HClO ₄ (1m)	HCl (1:1)	KCl (ges.)
$v_{H_2} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right)$	5.3×10^{-5}	6.7×10^{-4}	8.5×10^{-4}	4.5×10^{-5}	4.5×10^{-5}
$m_{Zr^{2+}} \text{ (mg)}$	215	215	170	156	170
$v_{H_2} \text{ (ml) gesamt}$	0,793	0,10	0,102	0,523	0,541
$v_{H_2} \text{ (ml) theor.}$	52,5	52,5	41,75	55,5	41,75
Ausbeute (%)	1,5	0,2	0,24	1,4	1,5

$m_{Zr^{2+}}$: Stromäquivalent nach $Zr \rightarrow Zr^{2+} + 2 e^-$

$v_{H_2} \text{ theor.}$: H_2 -Entwicklung nach Gleichung (20)

Da die Reaktion nach Gleichung (20) potentialunabhängig ist, und somit die chemisch-kinetischen Gesetzmäßigkeiten für die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung verantwortlich sind, ist der Unterschied im Wasserstoffangebot in den untersuchten Lösungen zunächst nicht einsichtig. Der Reaktionspartner H^+ ist in den Lösungen im großen Überschuss vorhanden. Die Konzentration des Zr^{2+} ist beliebig wählbar und kann, da das Ion durch eine elektrochemische Durchtrittsreaktion gebildet wird, durch den fließenden Strom eingestellt werden. Da $Zr(II)$ -Ionen auf vielfältige Weise abreagieren, ist die Lebensdauer dieser Spezies in den betreffenden Lö-

sungen verschieden und steht für die Reaktion mit H^+ in unterschiedlicher Konzentration zur Verfügung. Wahrscheinlich ist nun das zweiwertige Zr in Chloridlösungen relativ stabiler infolge Fehlens gewisser schneller Konkurrenzreaktionen als in Chlorat(VII)-Lösungen und bedingt somit den höheren Umsatz. Dies setzt aber voraus, daß die Geschwindigkeitskonstante der H^+ -Reduktion durch das Zr^{2+} in den beiden Lösungen gleich ist. Einen Hinweis auf eine größere Lebensdauer des zweiwertigen Zr in Chloridlösungen kann vielleicht das Auftreten braungefärbter Lösungen bei ausreichender Belastungsdauer geben. Das Ergebnis einer spektroskopischen Untersuchung konnte nur dahin gedeutet werden, daß keine "gefärbten" Ionen auftreten. Die braune Farbe ist wahrscheinlich auf kolloidales Zirkonium zurückzuführen.

Eine andere Deutung: die Wasserstoffentwicklung findet in den verschiedenen Lösungen an der Zr-Anode statt, die ein gegenüber der reversiblen Wasserstoff-Elektrode stark erhöhtes Potential aufweist. Thermodynamisch ist die Möglichkeit einer Oxydation von H_2 (besser wahrscheinlich H_{ad} , das auch bei der chemischen Reaktion auftritt) gegeben. Unter der Annahme, daß die Hemmungen dieser Durchtrittsreaktion bei höheren Potentialen kleiner sind, wird in Chlorat(VII)-Lösung bei 1,34 V chemisch produzierter Wasserstoff in größerem Ausmaß als in Chloridlösungen oxydiert ($E_L = 0,38$ V), sodaß weniger Gas entsteht.

6.7 Zur Frage einer Ausfällung von $Zr(OH)_4$

Das Ionenprodukt von $Zr(OH)_4$ wird zu $K_L = 6,3 \times 10^{-58} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$ angegeben [58]. Die daraus berechenbare formale Zr^{4+} -Ionenkonzentration ist bei pH 0: $6,3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und bei pH 2: $6,3 \times 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. Dieser bereits bei pH 2 extrem niedrige Wert zeigt uns, daß ein definiertes Potential einer Zirkonium-Elektrode bei pH > 1 sich nicht mehr einstellen

kann. Es beinhaltet noch eine wichtige Aussage, daß nämlich bei anodischen Belastungen der Zr-Elektrode in neutralen Lösungen von Halogeniden, Chlorat(VII) und Chlorat(V) im Elektrolyten keine freien Metallionen auftreten können. Die Elektrodenoberfläche sollte mit einer Hydroxidfällung bedeckt sein. Das Gegenteil jedoch wird bei den Lösungsversuchen beobachtet: bei noch so hohen elektrochemischen Stoffumsatz wurde keine Hydroxidfällung festgestellt, die Lösungen blieben klar. In chloridhaltigen Lösungen trat Braunfärbung ein. Hier konnte also das gleiche Verhalten wie in den sauren Lösungen festgestellt werden. Durch Zugabe von Lauge zu den klaren Lösungen wurde eine weiße Ausfällung erzielt.

Im stark alkalischen Milieu (1n bis 10n NaOH) wird das Zr in Gegenwart der lochfraßauslösenden Ionen ebenfalls korrodiert. Hier treten allerdings Hydroxidniederschläge, vermischt mit Zr^0 , auf.

Das Ausbleiben des Hydroxidniederschlages in den weniger stark alkalischen Lösungen deutet nun darauf hin, daß die Konzentration der Zr^{4+} -Ionen, die für eine Ausfällung von $Zr(OH)_4$ als Rechengröße verwendet werden muß, durch Komplexierung äußerst gering gehalten wird. Hier können mehrere Möglichkeiten diskutiert werden. Jedoch würde man sich bei diesen Erörterungen auf die Ebene reiner Spekulation begeben. Deshalb soll die Diskussion auf ein Beispiel beschränkt bleiben, da durch ein einfaches Experiment diese Vorstellung gestützt wird: durch den elektrochemischen Angriff wird das Zr^{2+} -Ion gebildet, das durch chemische Abreaktionen in das hydratisierte Zr^{4+} -Ion übergeht. Dieses hydrolysiert nun sehr stark, d.h. die koordinierten H_2O -Moleküle übertragen Protonen auf das umgebende Wasser:



mit einem Bruttoumsatz nach



Beginnt man z.B. das Experiment in neutraler 1m NaClO_4 -Lösung, so wird bei konstantem Strom in Abhängigkeit von der Zeit eine Abnahme des pH-Wertes resultieren. Solch eine coulometrische "Titrationskurve" ist in Abb. 34 aufgezeichnet.

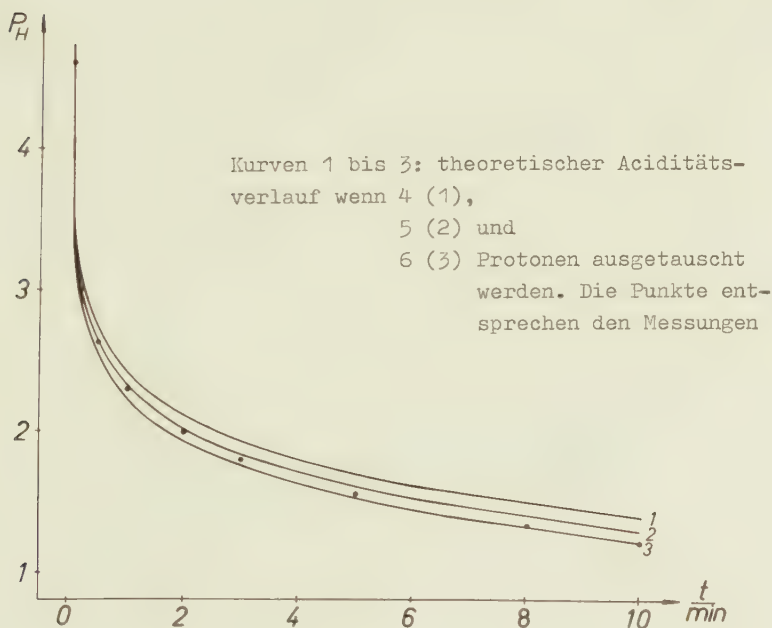


Abb. 34: Änderung des pH-Wertes während eines anodischen Lösungsprozesses des Zirkoniums in neutraler 1m NaClO_4 -Lösung bei $I_L = \text{konst.} = 50 \text{ mA}$

Bei der Hydrolyse des hydratisierten Zr^{4+} -Ions wirkt dieses als Säure und gibt nach diesen experimentellen Ergebnissen fünf bis sechs Protonen an das Wasser ab. Wahrscheinlich beschreibt Gleichung (21) die tatsächlichen Verhältnisse. Das $Zr(IV)$ -Ion scheint eine ziemlich starke Kationensäure zu sein. Wird nämlich das Experiment ausreichend lange durchgeführt, so kann ein pH-Wert des Elektrolyten von nahezu null erreicht werden. Über Hydrolyse von $Zr(IV)$ - Verbindungen siehe [42,43].

7. Repassivierung

7.1 Ausschaltmessungen bei hohen anodischen Strömen

Unterbricht man den Elektrolysestrom während des galvanostatischen Lösungsprozesses (Ausschaltmessung), so wird ein interessantes Potential-Zeitverhalten beobachtet. Abhängig von der Stromstärke des vorangegangenen Stromes tritt ein sehr steiler Spannungsabfall ein. Solche Abschaltkurven sind in Abb. 35 festgehalten. Der Potentialsprung zu negativen Werten ist umso größer, je höher die Elektrode mit einem anodischen Strom belastet war.

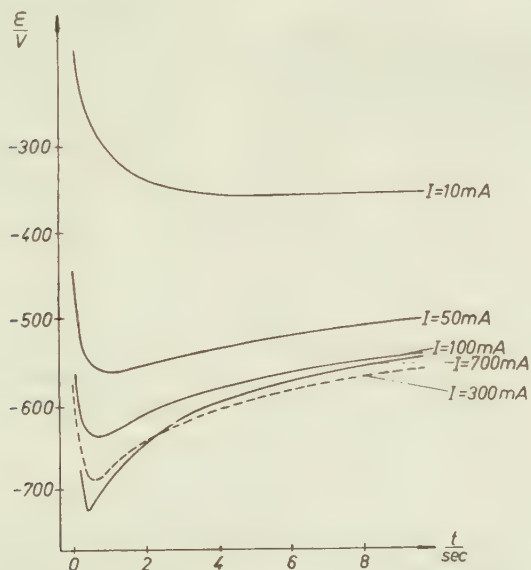


Abb. 35: Ausschaltmessungen nach verschieden vorausgegangenem anodischen Strömen an einer Zr-Elektrode in 1n HClO_4 -Lösung

Wird an eine vorangegangene Ausschaltmessung, bei der die Elektrode mit einem hohen Elektrolysestrom belastet war, eine neuerliche Einschaltmessung mit kleinem anodischen Strom angeschlossen, so erfolgt der Potentialanstieg bis zum Lochfraßpotential äußerst langsam. Die Anstiegsbeschwindigkeit ist vom Einschaltstrom abhängig. Solche galvanostatische Einschaltkurven sind in Abb. 36 dargestellt. Voraussetzung ist, daß die neuerliche Belastung unmittelbar nach dem Abschalten (ca. 20 s) des hohen Stromes erfolgt.

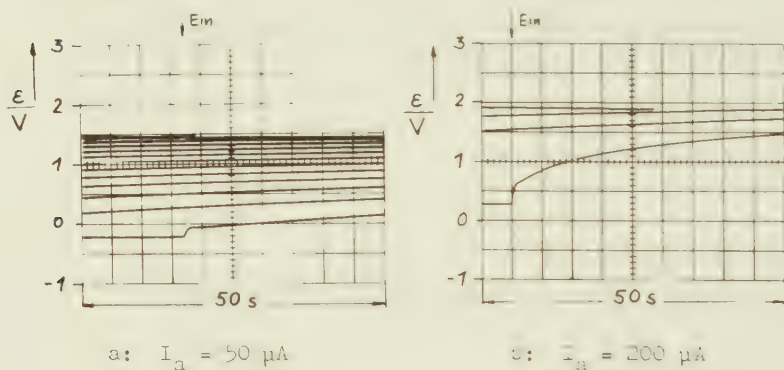


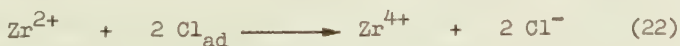
Abb. 36: Galvanostatische Einschaltkurven mit niedrigen Strömen nach vorausgegangener Ausschaltmessung mit hohen Strömen einer Zr-Elektrode in $1n HClO_4$ (vorausgegangener Strom: 500 mA)

Offenbar wird hier ein Stoff oxydiert, der durch chemische Reaktion mit dem $Zr(II)$ -Ion entstanden war. Ein elektrochemischer Umsatz des nach Gleichung (20) entstehenden Wasserstoffs, der teilweise in aktiver Form von der Elektrode aufgenommen wird, kann der Grund sein. Erzeugt man nämlich an einer stark korrodierten Zr-Elektrode kathodisch Wasserstoff, so kann anschließend bei anodischer Belastung eben-

falls adsorbierter Wasserstoff oxydiert. Hierbei wird ein ähnliches Potential-Zeitverhalten beobachtet wie es für die "Ersteinschaltmessung" des Kapitel 5.6 beschrieben ist.

7.2 Über die Potential-Zeitkurven der Ausschaltmessungen

Es konnte dargelegt werden, daß aufgrund einer teilweisen Abreaktion des elektrochemischen Primärproduktes mit den Chlorat(VII) das Halogenid entsteht, das dann weiter in einer Durchtrittsreaktion zu elementaren Chlor oxydiert wird. Schaltet man den anodischen Strom ab, so hört die Chlorproduktion auf. Das Potential der Elektrode sollte nun den Charakter eines Mischpotentials annehmen, wobei der Wert in der Nähe der "Chlorelektrode" zu finden sein sollte, also knapp unter dem der anodischen Auflösung. Dieser Schluß kann aufgrund der starken Beeinflussung des Ruhepotentials der Zirkonium-Elektrode in 1n HClO₄ durch gelöstes Chlor gezogen werden (s. Kapitel 3.2). Der in Abb. 35 ersichtliche Potentialabfall ins Negative bedeutet, daß das potentialbeeinflussende adsorbierte Chlor äußerst schnell von der Elektrodenoberfläche verschwindet. Da Desorptionsvorgänge im allgemeinen langsam verlaufen, scheidet diese Möglichkeit aus. Wahrscheinlich ist der Grund in einer schnellen chemischen Reaktion zu suchen, die das adsorbierte Gas verbraucht. Möglich ist eine Reduktion durch das Zr(II)-Ion:



Wie bei jeder chemischen Reaktion wird auch hier die Geschwindigkeit durch die Konzentrationen der beteiligten Partner bestimmt. So erklärt sich auch die Abhängigkeit der Potentialsenkung vom Vorausstrom, der die Augenblickskonzentration des Metallions bestimmt.

Nun ist leicht einzusehen, daß nach Abschalten des Stromes

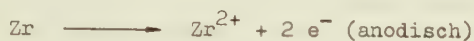
und Abreaktion der adsorbierten Spezies ein Oberflächenzustand im Korrosionsloch zumindest "in status nascendi" eine partielle ungeschützte Metallfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt. Dieser Zustand bestimmt somit das Potential der Elektrode und sollte ungefähr den Wert des reversiblen Potentials der Zr/ZrO_2 -Elektrode erreichen ($-1,42$ V).

7.3 Ausschaltmessungen bei niedrigen anodischen Strömen

Befindet sich die Zr-Elektrode im Zustand der aktiven Auflösung, so kann durch Senkung des anodischen Stromes bis auf einen Wert von ca. $1,5 \mu A/cm^2$, Lochfraß aufrechterhalten werden (s. Abb. 32). Führt man bei so niedrigen Strömen Abschaltmessungen durch, so findet man den in Abb. 37, Kurve 6 angegebenen Potentialverlauf ($I_L = 4 \mu A$). Ähnliche Potential-Zeitkurven bekommt man, wenn Abschaltungen aus potentiostatischen Belastungen vorgenommen werden, bei den das Potential der Elektrode kurz unterhalb des Lochfraßpotentials gehalten wurde. In Abb. 37 sind diese Messungen dargestellt. Die gleiche Potentialantwort wie in Kurve 6 dargestellt erhält man bei potentiostatischen Abschaltmessungen in $1n HClO_4$, nachdem die Elektrode eine Strommenge von $Q_a = 550 \mu As$ aufgenommen hatte.

Diese Messungen zeigen, daß nach dem Abschalten der anodischen Polarisation die Elektrodenpotentiale in allen Fällen der untersuchten Lösungen weit oberhalb der Ruhepotentiale der Zr-Elektrode in diesen Lösungen gehalten werden. Je größer die vorangegangenen umgesetzten Strommengen sind, umso positiver liegt das stromlose Potential. Dieses Zeitverhalten wird also bestimmt durch einen durch die anodische Polarisation entstandenen Stoff, dessen Konzentration durch ω_a beeinflusst wird. Da ein ähnliches Verhalten in $NaOH$ -, H_2SO_4 - und $HClO_4$ -Elektrolyten resultiert, liegt die Vermutung nahe, daß ein und derselbe Stoff potentialbestimmend ist. Dafür kommt wahrscheinlich nur elektrochemisch erzeug-

ter Sauerstoff infrage, der in gesamtstromloser Reaktion



teilweise verbraucht wird.

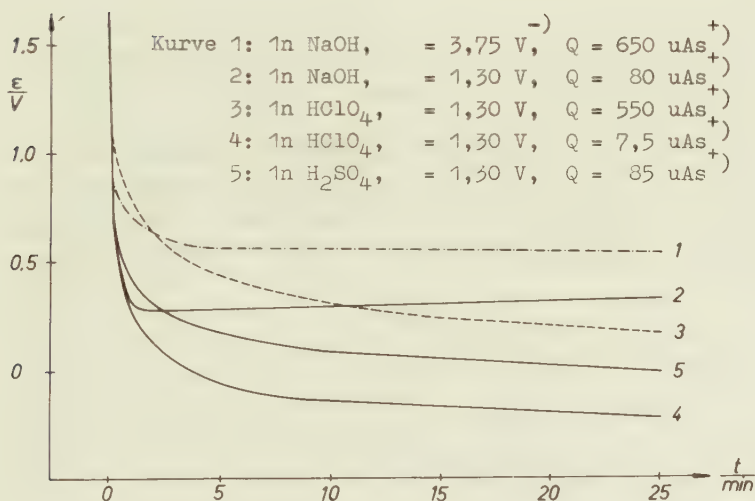


Abb. 37: Potential-Zeitverhalten der Zr-Elektrode in den angegebenen Elektrolytlösungen bei potentiostatischen Abschaltungen

-) bei diesem Potential wurden an der Elektrodenoberfläche Gasbläschen (O_2) beobachtet

+) von der Elektrode aufgenommene Ladungsmenge Q_a während der potentiostatischen Belastung

8. Das dynamische Verhalten von passiven und aktiven Zirkonium aufgrund von Impedanz-Spektren

8.1 Abhängigkeit der Impedanz der passiven Zr-Elektrode von der Passivschichtdicke

An anodisch erzeugten Passivschichten verschiedener Dicke wurden Impedanz-Spektren bei einem $E_{\text{an}} = 0,2 \text{ V}$ gemessen (Abb. 38).

In grober Näherung entspricht das Frequenzverhalten der passiven Zr-Elektrode im ursprünglichen Zustand dem einer Serienschaltung eines Verlustkondensators (C_s , parallel R_s) mit einem Widerstand R_{El} der Lösung. Im Frequenzbereich 10 Hz bis ca. 1000 Hz ist die Neigung S der Impedanzkurve kleiner eins ($\delta = 0,97$); der Betrag des Phasenwinkels $|\varphi|$ ist kleiner 90° ($|\varphi| = 87,5^\circ$). Eine Ersatzschaltung, die diesem Verhalten entsprechen könnte, ist in Abb. 39 angegeben.

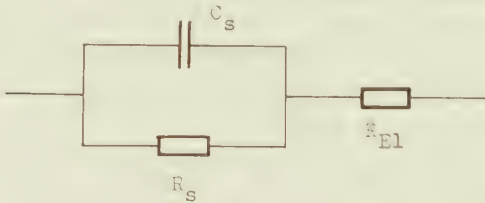


Abb. 39: Ersatzschaltung für eine grobe Beschreibung des dynamischen Verhaltens einer passiven Zr-Elektrode im ursprünglichen Zustand

Über das Auftreten dielektrischer Verluste an anodisch erzeugten dünnen Oxidschichten ist in der Literatur ausführlich berichtet [60-62].

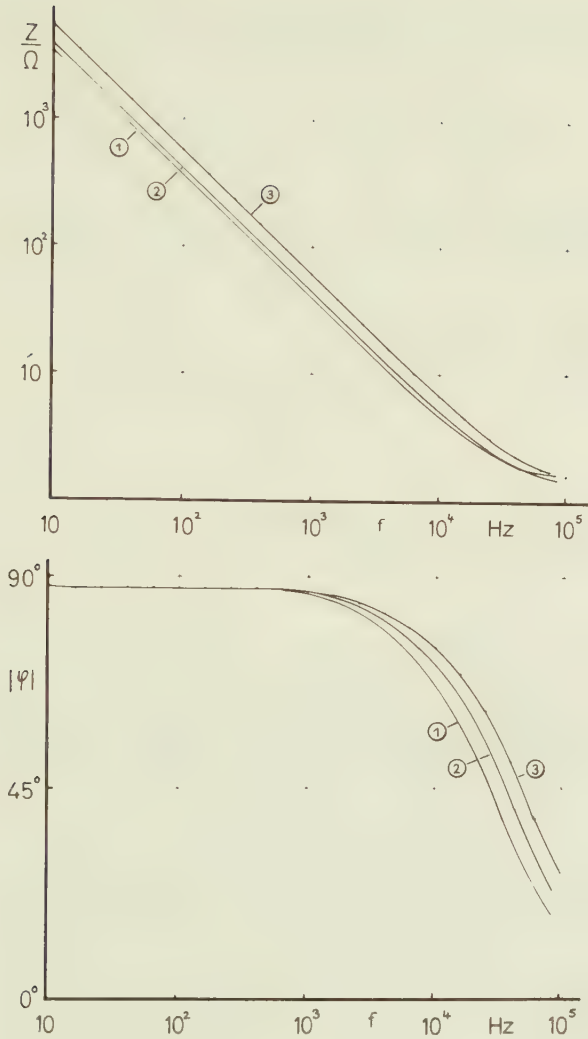


Abb. 38: Abhängigkeit der Impedanz der Zr-Elektrode von der Dicke der Passivschicht in 1n HClO₄
Vorpolarisation: 1: 0,2 V, 2: 0,8 V, 3: 1,3 V
Punkte entsprechen berechneter Kurve

In hinreichender Näherung kann das Verhalten durch das in Abb. 40 angegebene Ersatzschaltbild simuliert werden.

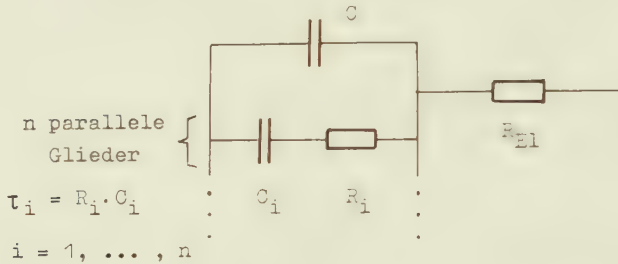


Abb. 40: Ersatzschaltung der passiven Zr-Elektrode im ursprünglichem Zustand

Die bisherigen Untersuchungen ergaben, daß die Deckschicht der passiven Zr-Elektrode aus einer für Elektronen undurchlässigen Schicht besteht, die Poren enthält, deren Schutzschicht am Porengrund eine Elektronenleitfähigkeit besitzt. Vermutlich steht die Passivschicht des Porengrundes mit dem Metall im Gleichgewicht, sodaß die Annahme einer über die gesamte Metalloberfläche ausgedehnten "Grundschrift" erhöhter elektronischer Leitfähigkeit naheliegt. Diese Vorstellung führt zu einer Ersatzschaltung aus zwei Teilschaltungen in Serie. Die der Grundschrift zugeordnete besteht aus der Parallelschaltung der Kapazität der Schicht und des Widerstandes der Schicht, und die der Oberschicht zugeordnete nur aus der Kapazität dieses Isolators (Abb. 41). In diesem Ersatzkreis können die durch die rasterelektronischen Aufnahmen nachgewiesenen Poren unberücksichtigt bleiben. Die Impedanz dieser Oberflächenbereiche ist viel zu hoch, um sich parallel zur übrigen Impedanz bemerkbar zu machen.

Nimmt man an, daß die Schichteigenschaften vom Ort auf der Oberfläche abhängen - Heterogenitäten sind bei Passivschichten auf polykristallinem Untergrund nicht ausgeschlossen - dann sind mehrere (n) parallele Glieder zu berücksichtigen. In Serie dazu liegt der Elektrolytwiderstand R_{El} .

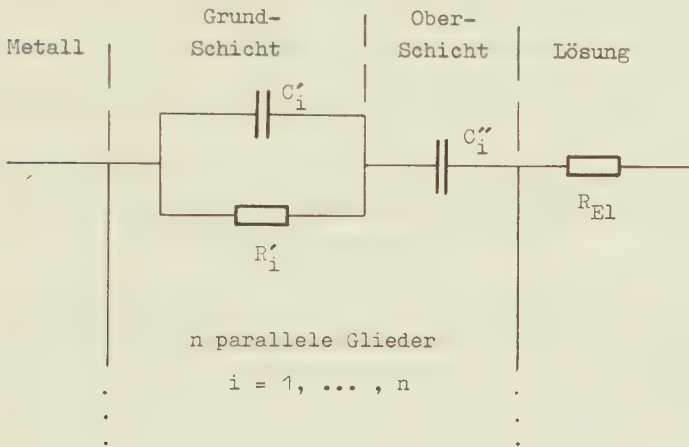


Abb. 41: Ersatzschaltung des "Zweischicht-Modells" unter Annahme von Heterogenitäten der Passivschicht

Dieses Schaltbild unterscheidet sich von der in Abb. 40 angegebenen Ersatzschaltung. Beide sind jedoch äquivalent, wie aus der Gegenüberstellung der beiden Schaltbilder a und b der Abb. 42 hervorgeht.

Zwischen den Elementen der Schaltung a und b bestehen folgende Zusammenhänge

$$R'_i = R_i / (1 + C_i^* / C_i)^2 \quad (23)$$

$$C'_i = C_i^* / C_i (C_i^* + C_i) \quad (24)$$

$$C_i'' = C_i^* + C_i \quad (25)$$

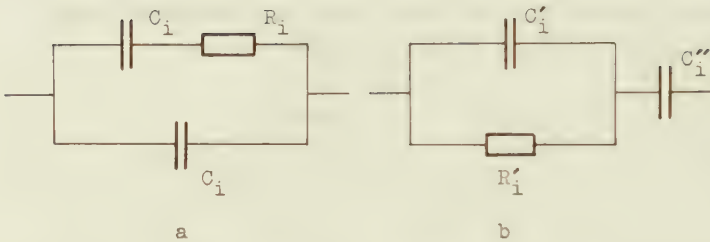


Abb. 42: Über den Zusammenhang der Schaltelemente der beiden äquivalenten Schaltungen a und b

Bei Parallelschaltung von mehreren Ersatzschaltungen vom Typ a sind die Kapazitäten C_i zu einer Kapazität C (Abb. 40) zusammenzufassen

$$C = \sum_{i=1}^n C_i \quad (26)$$

Sie können also experimentell nicht getrennt werden. Während zur Simulation der Meßkurven mit Hilfe des Ersatzschaltbildes b der Abb. 42 $(2n + 2)$ Schaltelemente benötigt werden, erfordert das heterogene Schichtsystem $(n - 1)$ Parameter mehr als experimentell bestimmt werden können. Dies bedeutet, daß es entsprechend viele gleichwertige Schaltungen vom Typ a der Abb. 42 gibt. Aus der Summe aller gemessenen Kapazitäten kann nach (24) und (25) die Gesamtkapazität der "Oberschicht" berechnet werden:

$$C'' = \sum C_i'' = \sum C_i + C \quad (27)$$

Strenggenommen ist C_i'' das Ergebnis der Hintereinanderschaltung der örtlichen Werte der Oberschichtkapazität $C_i^{(s)}$ und der Doppelschichtkapazität $C_i^{(d)}$ zwischen Oberschicht und

Elektrolytlösung:

$$1/C_1'' = 1/C_1^{(s)} + 1/C_1^{(d)} \quad (28)$$

Die zur Deutung der Meßkurven postulierten Heterogenitäten bezüglich der elektrischen Eigenschaften kann in der "Grund"- oder in der "Oberschicht", oder in beiden auftreten. Eine Unterscheidung kann nicht getroffen werden. Ob auch geometrische Heterogenitäten zutreffen - Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen nur Poren - ist fraglich.

S.2 Abhängigkeit der Impedanz der passiven Zr-Elektrode vom Ausmaß vorheriger Lochfraßkorrosion

Der Angriff des Metalles durch Lochfraß in HClO_4 , HClO_3 und HCl ist nur durch Anlegen einer anodischen Spannung ausreichender Höhe möglich. Die während einer anodischen Belastung geflossene Strommenge ist ein Maß für den Fortgang des Lochfraßes. Durch Aufnahme von Impedanz-Spektren nach dem Abschalten des anodischen Stromes - die Elektrode wird wieder passiv - kann das Ausmaß des Angriffes verfolgt werden. Solche Spektren sind in der Abb. 43 wiedergegeben. Die Simulation der Meßkurven wurde mit Hilfe der in der Abb. 40 angegebenen Ersatzschaltung vorgenommen.

Mit Zunahme der umgesetzten Ladungsmenge $Q_L = I_L \cdot t$ nimmt zunächst der Elektrolytwiderstand R_{El} geringfügig ab und wird nach totaler Zerstörung der anfänglichen Metalloberfläche größer als der im ursprünglichen Zustand ermittelte. Gleichzeitig nimmt die Gesamtkapazität C'' kontinuierlich zu. Das beobachtbare Minimum von R_{El} hat folgenden Grund: bei geringstem Lochfraß nimmt der Widerstand in Oberflächennähe aufgrund der Zunahme der effektiven Fläche $A = \sum A_i$ nach

$$R = \sum R_i = \rho \cdot \sum l_i / A_i \quad (29)$$

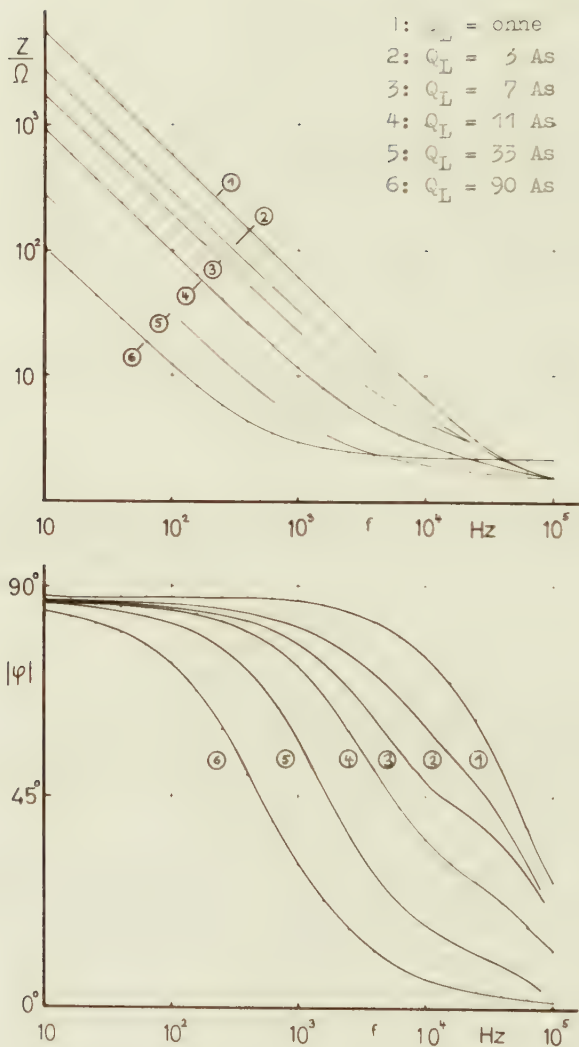


Abb. 43: Abhängigkeit der Impedanz einer passiven Zr-Elektrode vom Ausmaß vorheriger Lochfraßkorrosion in 1n HClO_4
Punkte entsprechen berechneten Kurven

ab (wobei A_i Flächenanteil im einzelnen Korrosionsloch und l_i Elektrolytstrecke im Korrosionsloch bedeuten). Der Widerstand verringert sich solange, bis ein gegenläufiger Effekt überwiegt, nämlich die Zunahme von l_i im elektrolytgefüllten Porensystem des Korrosionsloches. Die Zunahme der Kapazität erklärt sich zwanglos aus der Vergrößerung der äußerst zerklüfteten Lochoberfläche (Abb. 26).

Die Kurve 6 der Abb. 43 und Kurve 5 der Abb. 44 entsprechen stationären Oberflächenzuständen in den Löchern der stark korrodierten Elektroden, die in beiden Fällen nach einem elektrochemischen Umsatz von $Q_L > 90$ As erreicht werden. Es stellt sich trotz weiterer anodischer Metallauflösung danach an der repassivierten Oberfläche ein unveränderlicher Zustand ein. Die Gesamtkapazität C'' in $HClO_4$ -Lösung berechnet sich zu $C'' = 161 \mu F$ und in HCl -Lösung zu $C'' = 434 \mu F$. Diese unterschiedlichen Werte können entweder durch Dickenunterschiede der Passivschicht - Lochfraß und Repassivierung laufen in den betrachteten Systemen bei sehr verschiedenen Elektrodenpotentialen ab -

$$C'' = \sum C_i; \quad C_i = \epsilon \epsilon_0 A_i / \delta_i \quad (30)$$

und/oder einer stärker zerklüfteten Oberfläche der belasteten Zr-Elektrode in Salzsäure erklärt werden.

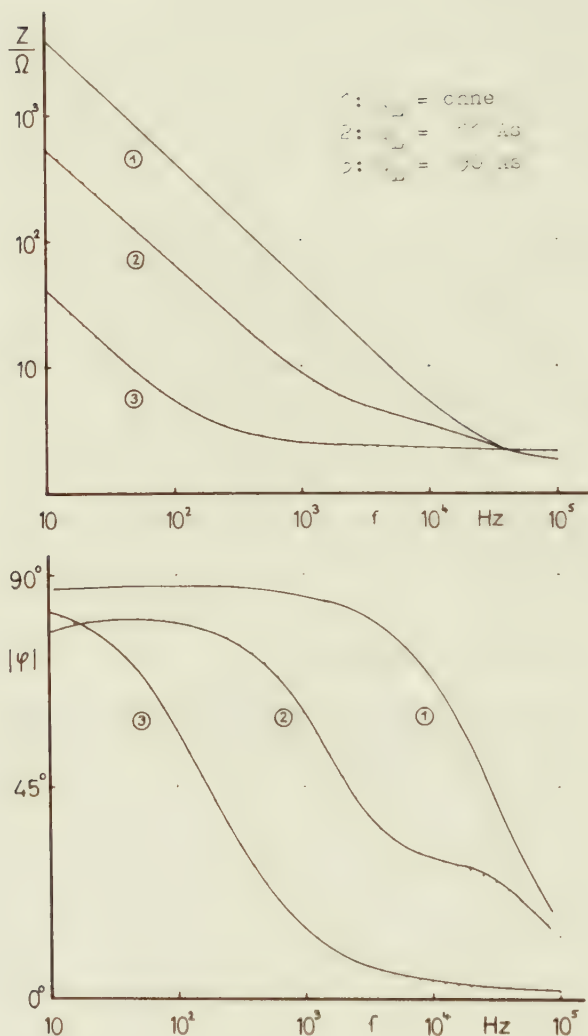


Abb. 44: Abhängigkeit der Impedanz einer passiven Zr-Elektrode vom Ausmaß vorheriger Lochfraßkorrosion in 1n HCl-Lösung
Punkte entsprechen berechneter Kurven

8.3 Impedanzspektren einer stark korrodierten repassiven Zr-Elektrode bei verschiedenen Elektrodenpotentialen

in Kapitel 8.1 konnte die Beeinflussung des Impedanzverhalten einer passiven Zr-Elektrode durch die Dicke der Passivschicht empfindlich gemessen werden. Ebenso ist es leicht möglich, die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Untersuchungselektrode durch Vorgänge, die vom Elektrodenpotential beeinflusst werden (z.B. Auf- und Abbau von Adsorptionsschichten, Oberflächendiffusion usw.) mit Hilfe der Impedanzspektren zu erfassen [14,15]. Zu diesem Zwecke wurden Impedanzmessungen an einer stark korrodierten repassivierten Zr-Elektrode (vorher umgesetzte Ladungsmenge $Q_L = 30 \text{ As}$) im Spannungsbereich $-0,1 \text{ V} \leq \varepsilon \leq 1,0 \text{ V}$ in 1n HClO_4 -Lösung vorgenommen.

Ergebnis dieser Untersuchungen: unabhängig vom vorgegebenen Elektrodenpotential im angegebenen Passivbereich der Zirkoniumelektrode wird stets das gleiche Spektrum gefunden (vgl. Abb. 43, Kurve 5). Es finden weder Deckschichtumsätze noch Adsorptions- Desorptionsvorgänge statt; der Oberflächenzustand der passiven Elektrode wird durch das Potential nicht beeinflusst.

8.4 Impedanzverhalten der aktiven Zr-Elektrode in Abhängigkeit vom Korrosionsstrom

Das dynamische Verhalten einer Zr-Elektrode, die während der Aufnahme von Impedanzspektren im Zustand der aktiven Lochfraßkorrosion ist, wird bestimmt durch den durch die Elektrode fließenden anodischen Strom. Bei kleinen Strömen unterscheiden sich die Spektren wenig von den der passiven Elektrode. Die Abweichungen werden allerdings beträchtlich, wenn der Korrosionsstrom erhöht wird. Je größer der Lochfraßstrom ist, eine umso kleinere Impedanz wird gemessen.

Im System $\text{Zr}/1\text{n HClO}_4$ tritt ein Impedanzmaximum auf, das mit Zunahme des Lochfraßstromes zu höheren Frequenzen verschoben wird (experimentelle Kurven sind in Abb. 45 dargestellt). Der simultan registrierte Phasenwinkel kehrt bei der Frequenz, bei der das Impedanzmaximum auftritt, sein Vorzeichen um.

Im System $\text{Zr}/1\text{n HCl}$ beobachtet man ebenfalls ein Impedanzmaximum, das unabhängig vom Korrosionsstrom ist, und ungefähr bei Frequenzen zwischen 200 Hz und 300 Hz auftritt. Diese unmittelbar aus den Spektren erkennbare Wirkung einer Selbstinduktion ist in diesem System an Elektroden, die stark korrodiert waren ($Q_L > 200 \text{ As}$), nicht mehr so offensichtlich (s. experimentelle Spektren Abb. 46, Bild d). Hier erhält man den Hinweis auf die Wirkung der Selbstinduktion erst bei der Anpassung berechneter Kurven an die Meßkurven.

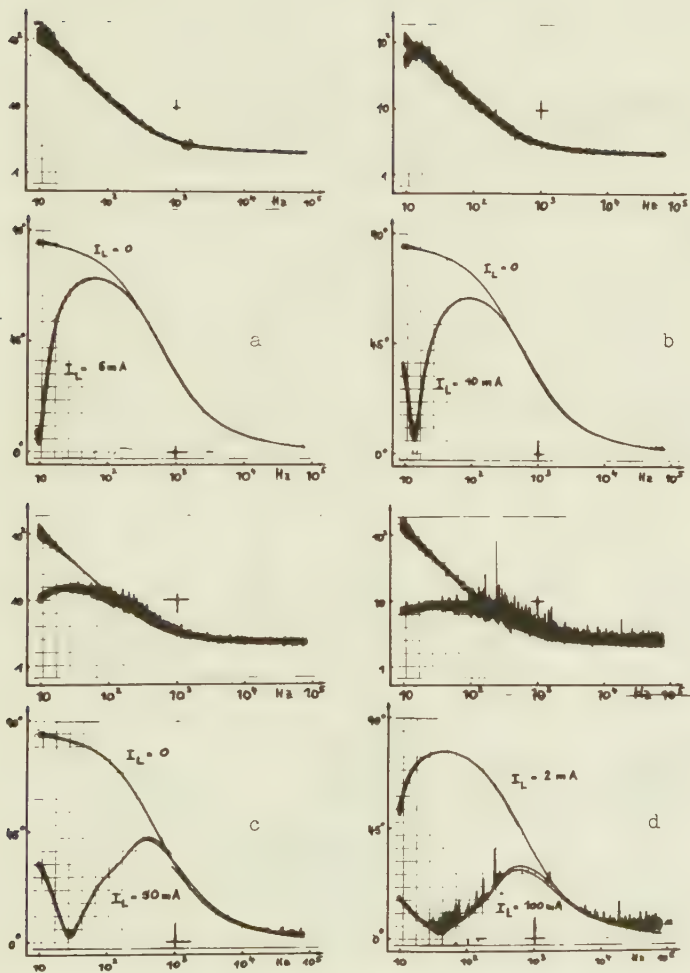


Abb. 45: Experimentelle Impedanzspektren der aktiven Korrosion des Zr in 1n HClO_4 bei verschiedenen I_L

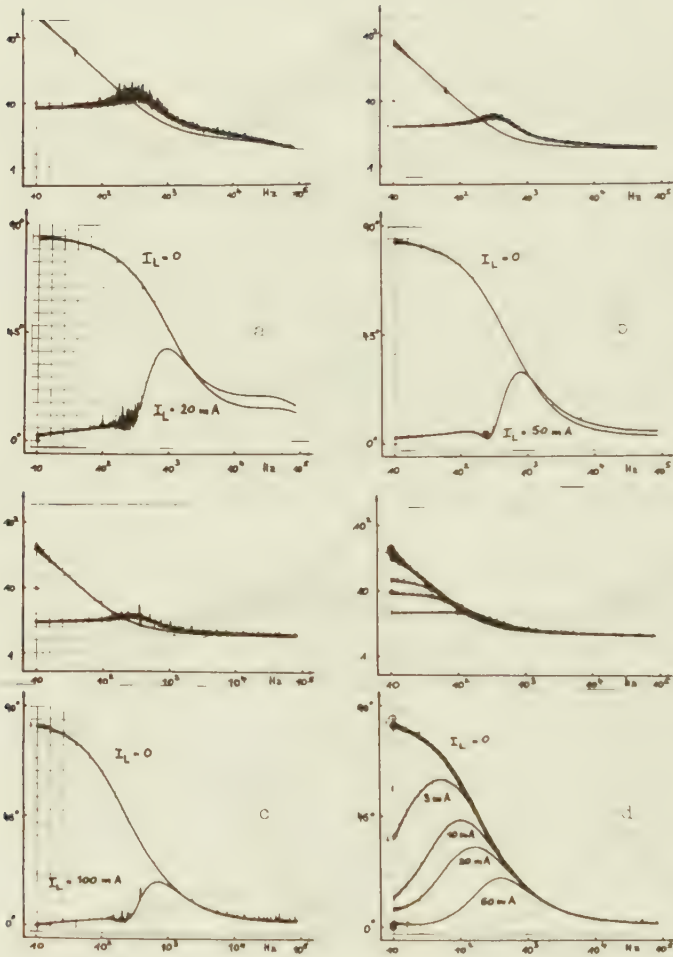


Abb. 46: Experimentelle Impedanzspektren der aktiven Korrosion des Zr in 1n HCl bei verschiedenen I_L

8.5 Deutung der Impedanz-Spektren von teilweise aktiven Zr-Oberflächen in 1n HClO₄-Lösung

Das dynamische Verhalten der Elektrode im Zustand der Lochfraßkorrosion kann durch die in Abb. 47 angegebenen Ersatzschaltung gut angenähert werden.

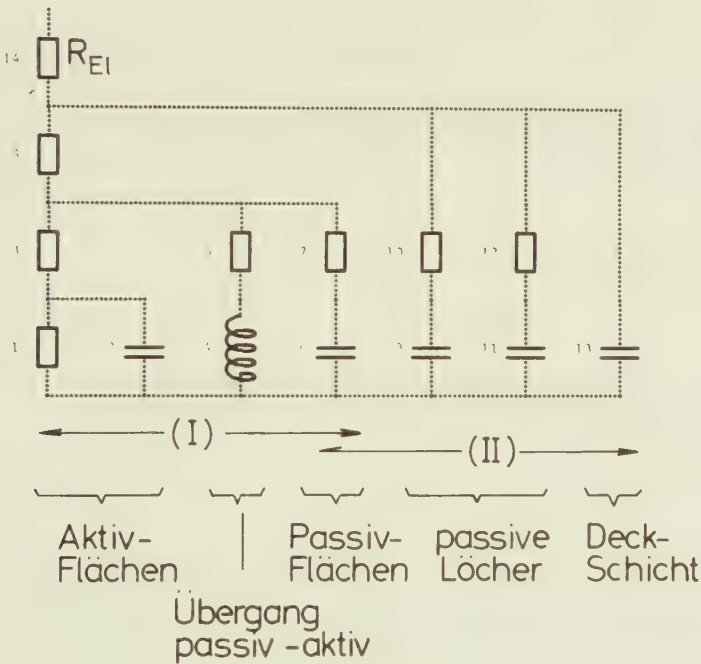


Abb. 47: Ersatzschaltung der Zr-Elektrode während der aktiven Lochfraßkorrosion in 1n HClO₄-Lösung

Der mit (I) bezeichnete Bereich der Schaltung ist den (teilweise) aktiven Löchern zuzuordnen, der mit (II) bezeichnete entspricht dem passiven Teil der Elektrodenfläche und ist mit dem in Abb. 40 angegebenen Ersatzschaltung der passiven Elektrode identisch. Der den aktiven Löchern entsprechende Bereich (I) wird unterteilt in Flächen ohne Ladungsdurchtritt (Schaltelemente 6 und 7) und Flächen mit aktiver Auflösung (1 - 3, wobei 1: Durchtrittswiderstand und 2: Doppelschicht- und/oder Adsorptionskapazität). Die Elemente (4 und 5) bezeichnen den Bereich des Übergangs zwischen passiven und aktiven Zustand. Das Zustandekommen der Selbstinduktion (4) kann man wie folgt erklären: Im stationären Zustand der Lochfraßkorrosion ist der Korrosionsstrom gemäß

$$I_L = I_{L(max)} \cdot \Theta \quad (31)$$

proportional dem aktiven Flächenanteil

$$\Theta = A_a/A \quad (32)$$

wobei A die gesamte Fläche ist. Die Überlagerung einer Wechselspannung kleiner Amplitude führt zu einer Überspannung

$$\eta = u \sin(2\pi ft) \quad (33)$$

die Θ beeinflusst. Unter der Voraussetzung, daß Θ -Änderungen proportional zu einem Ladungsumsatz sind, ist die Änderungsgeschwindigkeit $d\Theta/dt$ proportional zu einem Durchtrittsstrom, den man (da die Amplitude u klein ist) proportional zur Überspannung η setzen kann.

$$d\Theta/dt = k \cdot \eta \quad (34)$$

Bei $\eta = 0$ wäre dieser Prozeß dann im Gleichgewicht.

Durch Differentiation von (31) nach der Zeit und einsetzen von (34) erhält man

$$dI_L/dt = I_{L(max)} \cdot d\Theta/dt = I_{L(max)} \cdot k \cdot \eta \quad (35)$$

Die Änderung des Korrosionsstromes ist also proportional der Überspannung. Dies ist identisch mit dem Verhalten einer Selbstinduktion

$$L = 1/(I_{L(max)} \cdot k) \quad (36)$$

Die berechneten Spektren (Punkte) sind in der Abb. 48 auf-
gezeichnet (ausgezogene Kurve entspricht der Meßkurve).

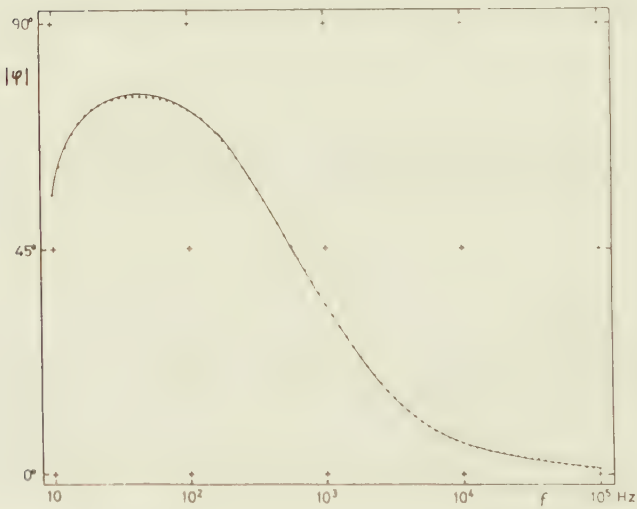
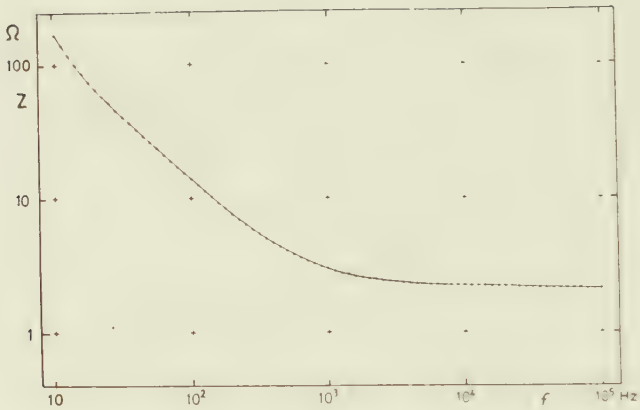


Abb. 48a: Impedanzspektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HClO₄-Lösung ($I_L = 2$ mA)

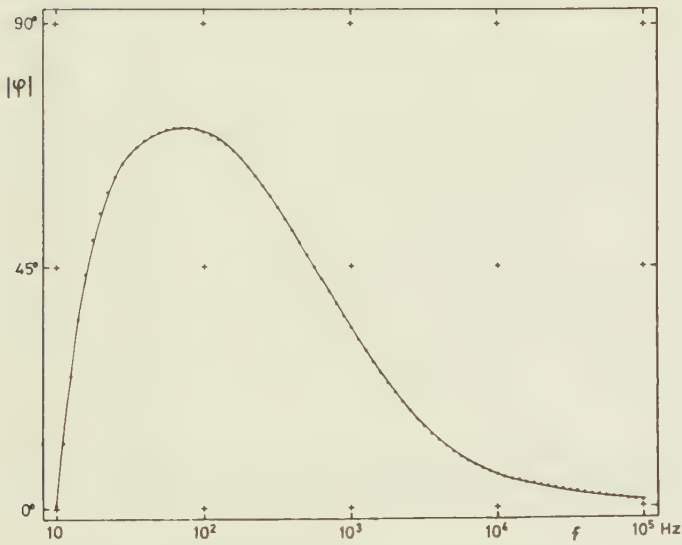
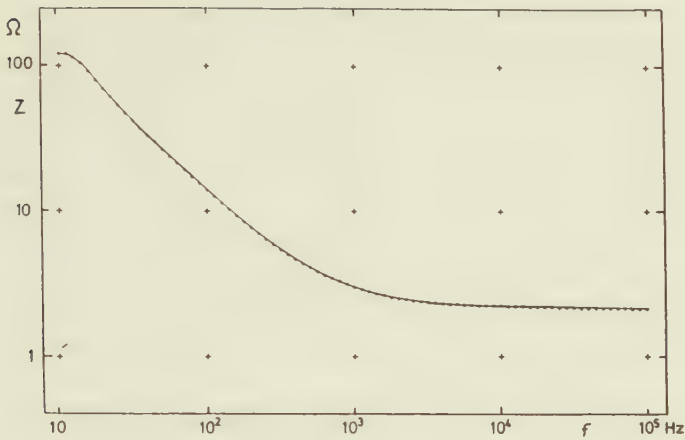


Abb. 48b: Impedanzspektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HClO₄-Lösung ($I_L = 5$ mA)

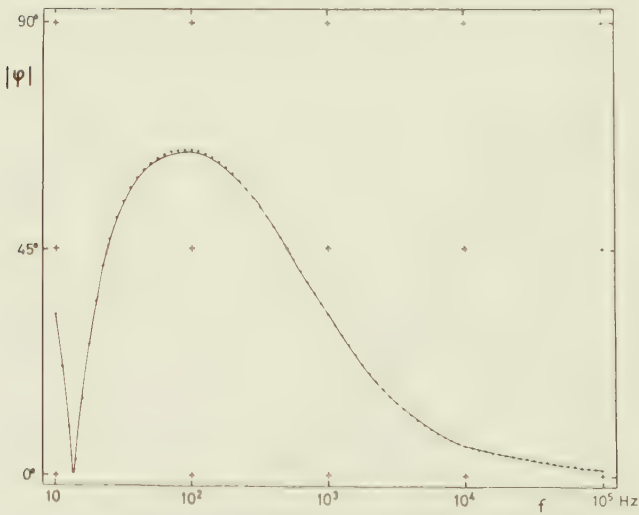
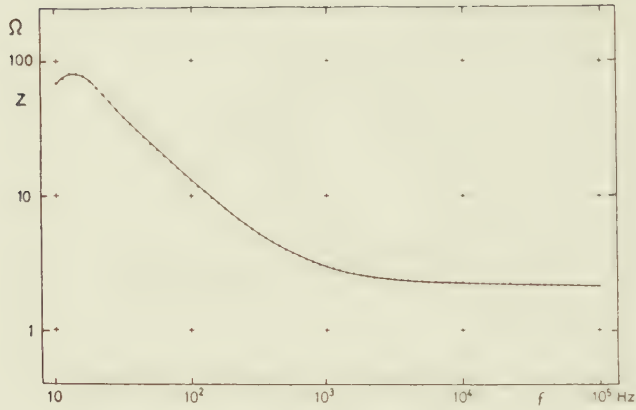


Abb. 48c: Impedanzspektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HClO₄-Lösung ($I_L = 10$ mA)

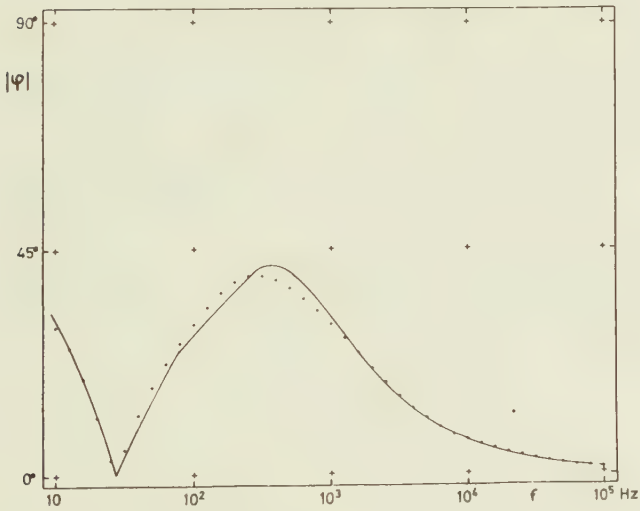
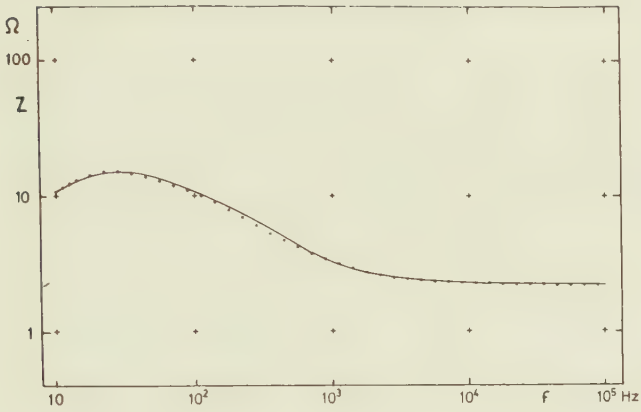


Abb. 48d: Impedanzspektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HClO₄-Lösung ($I_L = 50$ mA)

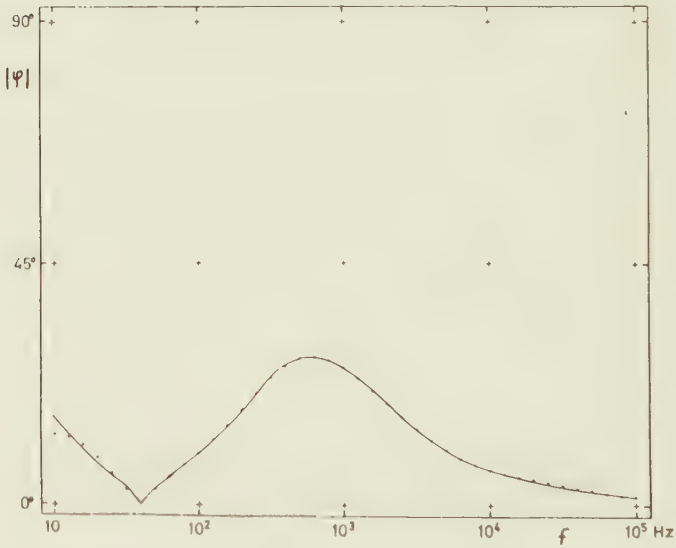
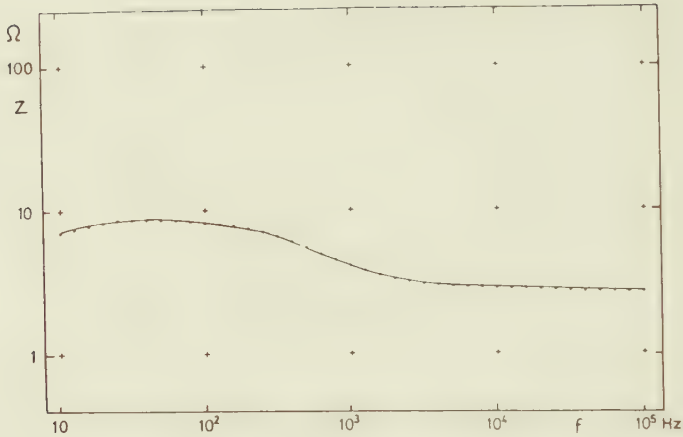


Abb. 48e: Impedanzspektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HClO₄-Lösung ($I_L = 100$ mA)

8.6 Deutung der Impedanz-Spektren von teilweise aktiven Zr-Oberflächen in 1n HCl-Lösung

Die bisherigen Untersuchungen des anodischen Angriffs von Zirkonium in chloridionenhaltigen Lösungen ergaben ebenfalls eine lochfraßartige Zerstörung des Metalles. Im Unterschied zum System Zr/HClO_4 wird in Zr/HCl gleicher Konzentration der lochfraßbegünstigenden Ionen Lochfraß bei einem Potential von $\varepsilon_L = 0,58 \text{ V}$ aufrechterhalten. Dieses Potential liegt um ea. 1 V niedriger als in HClO_4 -Lösung. Während in HClO_4 neben einer Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (20) auch in einer Durchtrittsreaktion aufgrund des hohen Elektrodenpotentials Chlorgas aus den nach Reaktion (14) entstandenen Chloriden erzeugt wird, entsteht in HCl nur Wasserstoff nach Reaktion (20).

Eine Simulierung der experimentellen Kurven mit dem in Abb. 47 angegebenen Ersatzschaltung, die das dynamische Verhalten der Zirkoniumelektrode in 1n HClO_4 -Lösung beschreibt, kann auf das System Zr/HCl nicht angewandt werden. Befriedigend konnten die Meßkurven mit der in Abb. angegebenen Ersatzschaltung angenähert werden.

Zur Simulation der Spektren einer stark korrodierten Zirkoniumelektrode ($Q_L > 200 \text{ As}$) sind mehrere parallele "Aktivglieder" (Schaltelemente 1 - 5) zu berücksichtigen.

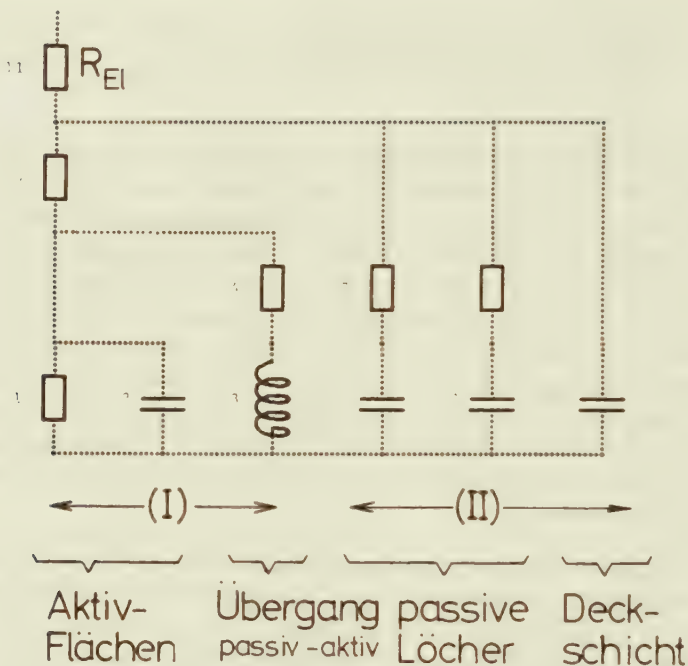


Abb. 49: Ersatzschaltung der Zr-Elektrode während der aktiven Lochfraßkorrosion in 1n HCl-Lösung

Die berechneten Spektren (Punkte) sind in der Abb. 50 aufgezeichnet (ausgezogene Kurve entspricht der Meßkurve).

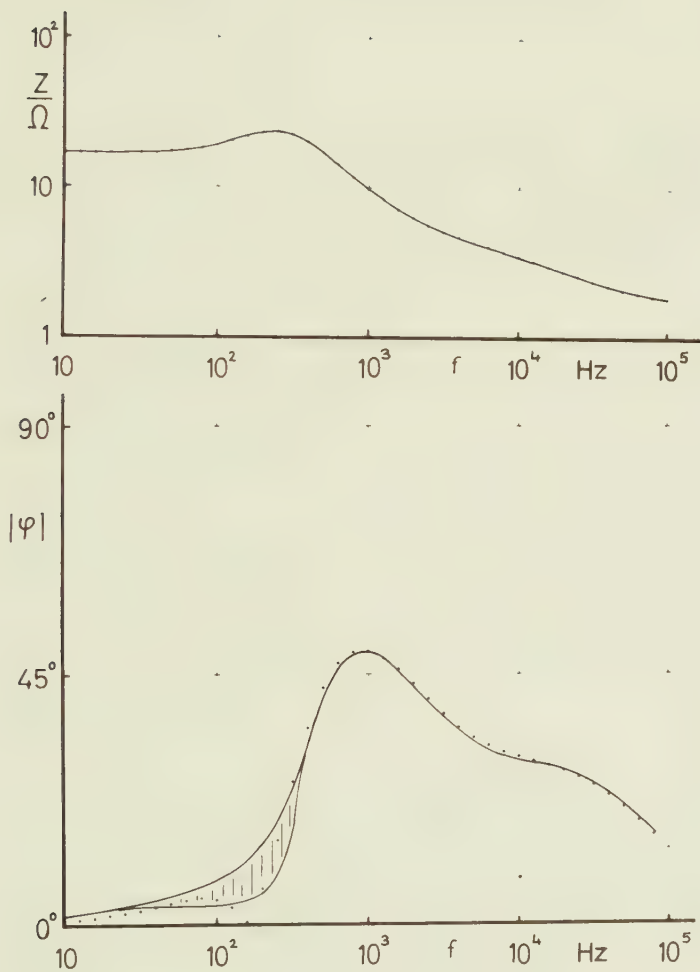


Abb. 50a: Impedanz-Spektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HCl-Lösung ($I_L = 10$ mA)

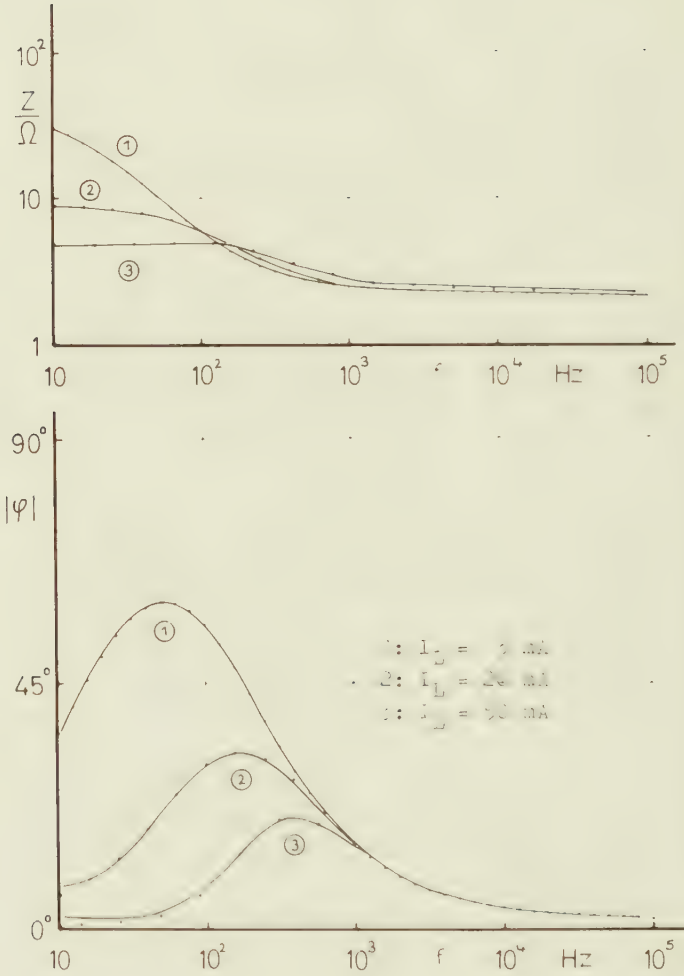


Abb. 50b: Impedanz-Spektren einer aktiven Zr-Elektrode
in 1n HCl-Lösung

9. Versuch einer Deutung des Initialvorganges der Lochfraßkorrosion des Zirkoniums in HClO_4 - bzw. HClO_3 -Lösung

Wenn lokal die schützende Deckschicht passiver Metalle zerstört wird, tritt an diesen Oberflächen in gesamtstromloser Reaktion oder durch äußere Polarisierung anodische Metallauflösung ein. Die Aufklärung dieser Initialvorgänge und deren Verhinderung ist äußerst wichtig und ist Gegenstand intensiver Korrosionsforschungen.

Hoar[63] hat eine "Penetrationstheorie" aufgestellt, die eine Wanderung der lochfraßauslösenden Anionen durch die porrenfreie Deckschicht fordert. Vetter[64] konnte jedoch zeigen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der aggressiven Ionen in einem Festkörper (Oxid) extrem klein ist. Experimentell wird aber ein schneller Angriff beobachtet.

Eine andere Erklärung zur Keimbildung gab Sato[65]. Seine "Spannungstheorie" macht das Auftreten von Rissen in der Passivschicht für den einsetzenden Lochfraß verantwortlich. Eventuell auf dem Zirkonium auftretende Risse sollten jedoch sehr schnell wieder ausheilen und eine Korrosion zum Stillstand bringen.

H. Göhr und Mitarbeiter[38] beschreiben den Initialvorgang der Korrosion des Zirkoniums in ClO_4^- -haltigen Lösungen durch einen oxydativen Angriff auf die Deckschicht. Durch anodische Bildung eines festen Oxydationsproduktes, das nicht passivierend wirkt, wird die Passivschicht zerstört und das freigelegte Metall stark korrodiert, wobei angenommen wurde, daß dem Gleichgewichtspotential dieser Reaktion das "Lochfraßpotential" ϵ_L entspricht. Zur Diskussion wurde eine Oberflächenverbindung in Analogie zu $\text{Zr}_2\text{O}_6\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [66] gestellt.

Weitere Hinweise über Lochfraß[67,68,69].

Im folgenden soll eine alternative Deutung des Initialvorganges der Lochfraßkorrosion in HClO_4 -Lösung (das gilt auch für HClO_3 -Lösungen) gegeben werden. Die bisherigen Untersuchungen ergaben, daß die Korrosion ohne Zerstörung der eigentlichen Passivschicht unter dieser fortschreitet. Der elektrochemische Angriff beginnt an empfindlichen Stellen der Oberfläche: nämlich an der Phasengrenze Elektrolyt/Porengrund. Damit nun die Elektrode anodisch angegriffen werden kann, ist eine Initialstrommenge I_a erforderlich, wie aus der in Abb. 51 aufgezeichneten Strom-Spannungskurve hervorgeht.

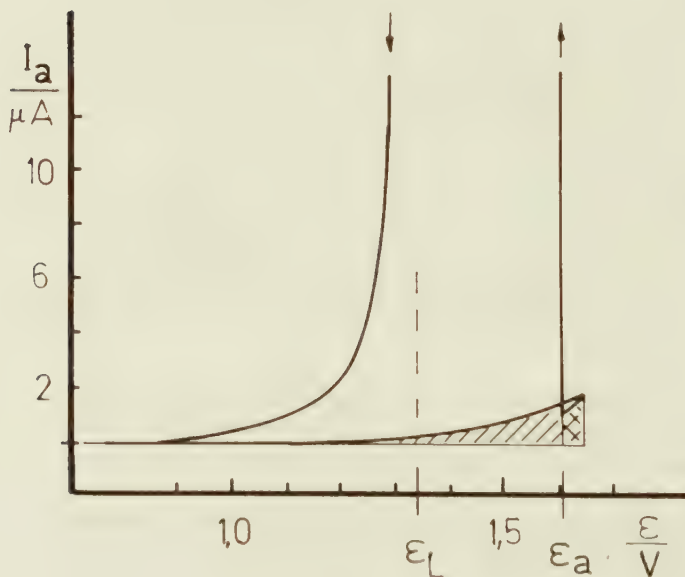


Abb. 51: Strom-Spannungskurve des Zirkoniums
in 1n HClO_4 -Lösung
($d\eta/dt = 0,3 \text{ mV/s}$)

Q_I ist ein Teil der bis zur einsetzenden Zerstörung umgesetzten Gesamtstrommenge Q_a (schraffierter Bereich unter der Hinlaufkurve). Q_I ist nicht meßbar

$$Q_a = Q_S + Q_I = \int (I_S + I_I) dt = \int I_a \cdot dt \quad (37)$$

I_I verteilt sich auf eine kleine, jedoch unbestimmte, von Versuch zu Versuch verschiedene Zahl Poren.

$$I_I = \sum_{i=1}^n i I_{I_i} ; I_I = f(\epsilon, t, c_{ClO_4^-}) \quad (38)$$

Der Wirkungsbereich des I_I ist auf die Phasengrenze Porengrund/Elektrolyt beschränkt und erzeugt hier Zr(II)-Ionen, die nach Gleichung (14) mit dem ClO_4^- in Wechselwirkung treten. Hierbei entstehen Chloridionen, die den Durchtritt des Zr(II)-Ions (in Cl^- -Lösungen wird das Zr bei viel niedrigeren Potentialen korrodiert) begünstigen. Die Halogenid-Ionen werden im "Loch" teilweise akkumuliert und fördern in einer Art autokatalytischer Reaktion den eigentlichen Lochfraß.

Durch I_S wird die Passivschicht auf dem Zirkonium verstärkt. Dieser Strom tritt an der Phasengrenze ZrO_2 /Elektrolyt in die Metalloberfläche ein, die bereits gesamtstromlos vorhandene Passivschicht wächst weiter an:

$$I_S = f(\epsilon, t) ; \lim_{t \rightarrow \infty} I_S = 0 \quad (39)$$

Die Zunahme der Passivschichtdicke, deren Bildungsgeschwindigkeit der elektrischen Feldstärke in der Schicht proportional ist, ist gegeben durch

$$\Delta \delta = f(\epsilon/\delta, t) \sim Q_S = I_S \cdot t \quad (40)$$

Die Passivschicht wird auch dann noch verstärkt, wenn der Lochfraß bereits eingesetzt hat. Die Dicke δ steigt solange an, bis die Zerstörung des Metalles die Deckschicht vom

Grundmetall getrennt wird. Diese Vorstellung soll die Schemazeichnung (Abb. 52) zeigen.

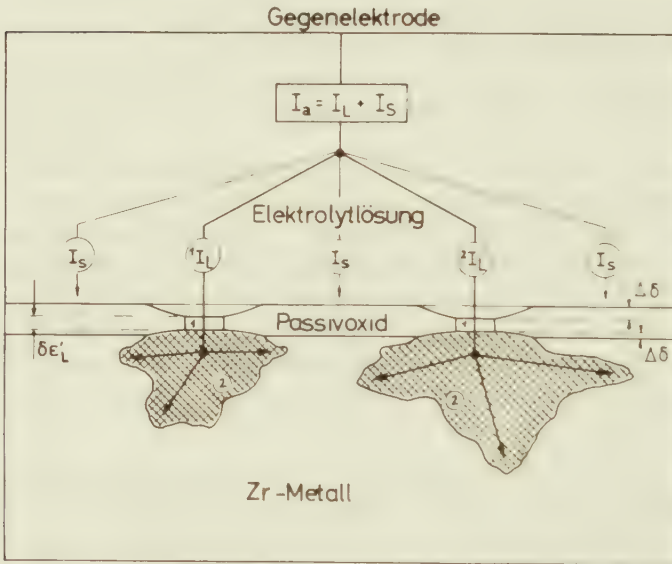


Abb. 52: Darstellung des beginnenden Lochfraßes des Zirkoniums in 1n HClO_4 -Lösung
 $\delta\epsilon'_L$: die Schichtdicke, die bis zum einsetzenden Lochfraß aufgebaut wird
 1: Lochmund (präformierte Poren),
 2: Elektrolyt gefülltes Porensystem des Korrosionsloches (Festkörper: Zr^0)

Liste der verwendeten Symbole

A	Gesamtfläche
A_a	aktiver Flächenanteil
C	elektrische Kapazität
$C^{(d)}$	Doppelschichtkapazität
$C^{(s)}$	Schichtkapazität
c	molare Konzentration
F	Einheit der elektrischen Kapazität
f	Frequenz
I_a	anodischer Gesamtstrom
I_I	Initialstrom
I_K	Kurzschlußstrom
I_L	Lochfraßstrom
I_S	Schichtbildungsstrom
$I_ =$	Gleichstromkomponente
$I_ \sim$	Wechselstromkomponente
k	Konstante
K_L	Löslichkeitsprodukt
l	Länge
m	Masse
n	elektrochemische Wertigkeit
pH	negativer Logarithmus der Wasserstoff- ionen-Aktivität
Q_a	anodische Strommenge
Q_I	Initialstrommenge
Q_L	Lochfraßstrommenge
R	elektrischer Widerstand
R_{El}	Elektrolytwiderstand
s	Sekunde
t_Z	Zementationszeit
u	Wechselspannungsamplitude
$U_ \sim$	Wechselspannungskomponente
v	Gasvolumen
V	Volt
Z	Impedanz

δ	Dicke der Passivschicht
ϵ	Elektrodenpotential
ϵ°	Standardpotential
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Influenzkonstante
ϵ_a	Aktivpotential
ϵ_+	Gleichspannungskomponente
ϵ_K	Kurzschlußpotential
ϵ_L	Lochfraßpotential
ϵ_{ox}	Oxydationspotential
ϵ_R	Ruhepotential
η	Überspannung
η_{Ω}	Widerstandspolarisation
ρ	spezifischer Widerstand
Σ	Summenzeichen
τ	Zeitkonstante
φ	Phasenwinkel
Θ	Flächenanteil

Literaturverzeichnis

- 1 A. Güntherschulze, H. Betz, Z. Elektrochem., 37 (1931) 726
- 2 L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press Inc., New York and London (1961)
- 3 B. Cox, J. Elektrochem. Soc., 117 (1970) 654
- 4 V. R. Howes, Corrosion Science, 14 (1974) 491
- 5 E. Kalsch, Dissertation 1966, Erlangen-Nürnberg
- 6 H. Göhr, E. Kalsch, Corrosion Science, 9 (1969) 329
- 7 M. Gasikalovic, Tr. Mezhdunar. Kongr. Korroz. Metal., 3rd, 4 (1968) 291
- 8 M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, Cebalcor, Brussels (1966) 223
- 9 Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Nr 34, Tl. A, Lfg 2, Verl. Chemie, Weinheim (1962) 776
- 10 E. Oettel, Ch.- Ztg., 17 (1893) 543
- 11 H.-D. Försterling und H. Kuhn, Physikalische Chemie in Experimenten, Ein Praktikum, Verl. Chemie 1971
- 12 M. Beckert und H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, Leipzig 1966, S. 377
- 13 H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede, Chemie Ingenieur Technik, 19 (1971) 1084
- 14 W. Meißner, Dissertation 1974, Erlangen-Nürnberg
- 15 F. Richter, Diplomarbeit 1974, Erlangen-Nürnberg
- 16 C. A. Schiller, Diplomarbeit 1974, Erlangen-Nürnberg
- 17 H. Göhr und W. Meißner, Z. phys. Chem. NF, 93 (1974) 217
- 18 E. Merck AG, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 3. Auflage, Darmstadt
- 19 F. Feigl, Spot Tests in Inorganic Analysis, Elsevier Publishing Company, New York 1958, S. 368
- 20 K.J. Vetter, Z. Elektrochem. , Ber. Bunsenges. physik. Chem. , 66 (1962) 577
- 21 A.K. Vijh, Elektrochimica Acta, 17 (1972) 91
- 22 D. Rettig, C. Voigt und K. Schwabe, Corrosion Science, 10 (1970) 657
- 23 M. Mayer, Physik dünner Schichten, Bd. I, Stuttgart 1950
- 24 G. C. Wood and C. Pearson, Corrosion Science, 7 (1967) 119

- 25 R.S. Alwitt and A.K. Vijh, J. Elektrochem. Soc.,
116 (1969) 388
- 26 H.M. Sammour and M.S. El-Basiouny, J. Chem. U.A.R.,
11 (1968) 9
- 27 JA. M. Kolotyrkin, J. Elektrochem. Soc.,
108 (1961) 209
- 28 K.J. Vetter und H.-H. Strehblow, Z. Elektrochem.,
Ber. Bunsenges. physik. Chem., 74 (1970) 1024
- 29 H.-H. Strehblow, K.J. Vetter und A. Willgallis,
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.,
75 (1971) 822
- 30 P.J. Harrop and J.N. Wanklyn, Brit. J. Appl. Phys.,
16 (1965) 155
- 31 D.K. Dawson and R.H. Creamer, Brit. J. Appl. Phys.,
16 (1965) 1643
- 32 N.G. Bardina and P.D. Lukovtsev, Ber. Akad. Wiss. USSR,
140 (1961) 1102
- 33 N. Ramasubramanian and T. Trottier, J. Electrochem. Soc.,
119 (1972) 1375
- 34 L.P. Srivastava and T.F. Archbold, Scr. Met., 5 (1971)
587
- 35 A. Charlesby, Acta Met., 1 (1953) 340
- 36 G.B. Adams, P. van Rysselberghe and M. Maraghini,
J. Elektrochem. Soc., 102 (1955) 502
- 37 Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Nr. 42, Verl. Chemie,
Weilheim 1958, S. 197
- 38 H. Göhr, E. Kalsch and B. Behm, Proc. 5th Intern. Congr.
Met. Corr., Houston 1974, S. 298
- 39 F.A. Cotton and G. Wilkinson, Anorganische Chemie,
Verl. Chemie, Weinheim 1967, S. 856
- 40 W.H. Blumenthal, J. chem. Educat., 26 (1949) 472
- 41 E.H. Huffmann, L.J. Beaufait, J. Am. Soc.,
71 (1949) 3179
- 42 R.E. Connick, H.W. McVey, U.S. atomic Energy Commission
Publ. AECD-2272 (1948) 1/57
- 43 E.M. Larsen, J. chem. Educat., 28 (1951) 529
- 44 F.K. McTaggart, Rev. pure appl. Chem., 1 (1951) 152
- 45 B.A.J. Lister, L.A. McDonald, U.S. atomic Energy Commis-
sion Publ. AERE-C/R-801 (1951) 1/52
- 46 G.M. Muha and P.A. Vaughan, J. Chem. Phys., 33 (1960) 194
- 47 A.J. Zielen and R.E. Connick, J. Am. Chem. Soc.,
78 (1956) 5769

- 48 J.S. Johnson and K.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc.,
78 (1956) 3937
- 49 A. Clearfield and P.A. Vaughan, Acta Cryst.,
9 (1956) 555
- 50 A.J. Bard, Encyclopedia of Elektrochemistry of the Elements, Vol. I, Marcel Dekker, Inc. New York, 1973, S. 11
- 51 F.R. Duke and P.R. Quinney, J. Am. Chem. Soc.,
76 (1954) 3800
- 52 T. Kuusinen, Z. Anorg. Allgem. Chem., 298 (1958) 194
- 53 J.J. Lichtin, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
2 (1950) 126
- 54 E.F. Speranskaya, Met. i khim. Prom. Kazakhstana Nauchn. Tekhn. Sb., 6 (1961) 68
- 55 H.A. Laitinen and W.A. Ziegler, J. Am. Chem. Soc.,
75 (1953) 3045
- 56 P. Wehner and J.C. Hindman, J. Am. Chem. Soc.,
72 (1950) 3911
- 57 E.A. Burns and R.F. Muraca, Anal. Chem., 32 (1960) 1316
- 58 Dans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3dI,
Springer-Verl. 1967
- 60 P.J. Harrop, G.C. Wood and C. Pearson, Thin Solid Films,
2 (1968) 457
- 61 L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press.,
New York, 1961
- 62 W.S. Chan and C.K. Loh, Thin Solid Films, 6 (1970) 91
- 63 T.P. Hoar, Trans. Faraday Soc., 33 (1937) 152
- 64 K.J. Vetter, 9. Tutzing-Symposion der Dechema, Korrosion und Korrosionsschutz (1973)
- 65 N. Sato, Elektrochim. Acta, 16 (1971) 1683
- 66 H. Schwarz und H. Giese, Z. anorg. Chemie,
176 (1928) 209
- 67 JA. M. Kolotyrkin, Corrosion, 19 (1963) 261 t
- 68 A.K. Vijh, Corrosion Science, 12 (1972) 935
- 69 L.I. Freiman und LeMin, Z. phys. Chem., Leipzig,
252 (1973) 65

Lebenslauf

Werner Beyer

1932		am 25. September in Wühlitz geboren
1939 - 1943		Volksschule in Keutschen
1943 - 1949		Mittelschule in Teuchern
1949 - 1951		Chemiewerkerlehrling in Köpsen
1951 - 1952		Lehrlingsausbilder in Köpsen
1952 - 1954		Chemiestudium an der Fachschule für Chemie in Köthen/Anhalt
1954	Dez.	Staatsexamen Chemie-Ingenieur
1955 - 1956		Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie in Jena (Chem.-Ing.)
1956 - 1957		Chemiestudium an der Karl-Marx-Universität Leipzig
1957	Nov.	Übersiedlung in die BRD
1957 - 1958		Battelle Institut Frankfurt/Main (Chem.-Ing.)
1958 - 1967		Siemens AG Erlangen (Chem.-Ing.)
1967	SS	Chemiestudium an der FAU Erlangen-Nürnberg
1968	Mai	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
1970	Juli	mündlicher Teil Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1971	April	Abschluß der Diplomarbeit "Die polarographische Reduktion von Sauerstoff in Gegenwart von Phthalocyaninen", durchgeführt in der Abtlg. Elektrochemie der Siemens AG Erlangen, unter Leitung von Herrn Dr. F. von Sturm
1971	Juni	Beginn der vorliegenden Arbeit
1973	Jan.	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
seit 1956		verheiratet, drei Kinder

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990